

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 1 月 22 日 (22.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/007622 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 11/00, B41M 5/00, B41J 2/01

C09B 45/34,

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.): 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町3番地 島本鋼業ビル Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009115

(22) 国際出願日: 2003 年 7 月 17 日 (17.07.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-207711 2002 年 7 月 17 日 (17.07.2002) JP
特願2003-99932 2003 年 4 月 3 日 (03.04.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 清水 渡 (SHIMIZU, Wataru) [JP/JP]; 〒806-0004 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱化学株式会社内 Fukuoka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, IE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

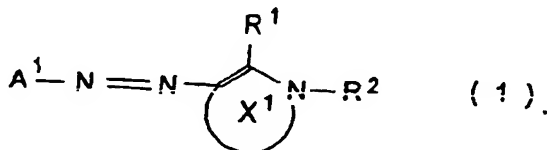
(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: WATER-SOLUBLE COMPLEX DYE, RECORDING FLUID, AND METHOD OF RECORDING

(54) 発明の名称: 水溶性錯体色素、記録液および記録方法

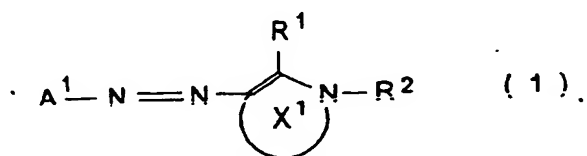


(57) Abstract: A water-soluble complex dye capable of forming an image having light resistance, ozone resistance, and high saturation; a water-based recording fluid especially for ink-jet recording which contains the dye; and a method of ink-jet recording. The water-soluble complex dye comprises: an azo compound represented by the following general formula (1) or a tautomer thereof; and transition metal ions. The method of ink-jet recording comprises using the recording fluid. (1) In the general formula (1), A¹ represents either a 5- to 7-membered heteromonocyclic group containing three or four heteroatoms among the ring-constituting atoms or a fused heterocyclic group including the heteromonocycle and can have any desired substituent, provided that the group does not have a substituent hydroxy in the positions adjacent to the carbon atom bonded to the azo group; ring X¹ represents a fused heterocycle which includes a 6-membered heterocycle bonded to the azo group and optionally has any desired substituent; and R¹ and R² each independently represents hydrogen or a monovalent substituent.



(57) 要約:

耐光性、耐オゾン性、高い彩度を有する画像を形成し得る水溶性錯体色素、これを用いた水性記録液、特にインクジェット用記録液、並びにインクジェット記録方法を提供する。
下記一般式(1)で表されるアゾ化合物またはその互変異性体と、遷移金属イオンとから形成される水溶性錯体色素、該色素を含む水性記録液、特にインクジェット記録液、並びに該記録液を用いるインクジェット記録方法。



但し、一般式(1)において、 A^1 は、環構成原子中に3又は4個のヘテロ原子を含む5～7員の複素単環又は該複素単環を含む縮合複素環であり、且つ任意の置換基を有し得るが、アゾ基に結合する炭素の隣接部位に水酸基を有しない基を表す。環 X^1 は、複素6員環を含む縮合複素環であり、且つ、該複素6員環がアゾ基と結合している基を表し、任意の置換基を有していても良い。 R^1 及び R^2 は互いに独立して、水素原子又は1価の置換基を表す。

明 細 書

水溶性錯体色素、記録液および記録方法

技術分野

本発明は、水溶性錯体色素、記録液、特にインクジェット用記録液、及びインクジェット記録方法に関する。詳しくは、本発明は、カラー画像を形成する際に、高い彩度、高い耐光性及び高い耐ガス性の三つの特性を満たすことができる水溶性錯体色素、該色素を含む記録液、特にインクジェット用記録液及び該記録液を用いたインクセット、並びに、インクジェット記録方法に関する。

背景技術

インクジェット記録方法は、直接染料や酸性染料等の水溶性色素を含む記録液の液滴を微小な吐出オリフィスから飛翔させて記録を行う方法で、高速記録、多色カラー画像記録が可能な記録方法である。記録液としては、電子写真用紙のPPC（ブレイン ペーパー コピー）用紙、ファンホールド紙（コンピューター等の連続用紙）等の一般事務用に汎用される記録紙に対する定着が速く、しかも印字物の印字品位が良好であること、即ち、印字に滲みがなく輪郭がはっきりしていることが要求されると共に、記録液としての保存時の安定性も優れていることが必要であるので、記録液に使用できる溶剤が著しく制限される。

また、記録液用の染料に関しては、上記のような限られた溶剤に対して十分な溶解性を有すると共に、記録液として長期間保存した場合にも安定でありまた印字された画像の彩度及び濃度が高く、しかも耐水性、耐光性、耐オゾン性に優れていること等が要求されている。

しかして、従来のイエロー色の記録液（インク）に関しては、カラーインデックスに記載のある、ダイレクトイエロー132や、ダイレクトイエロー86、アシッドイエロー23等の汎用色素が用いられてきた。しかし、これらの色素に関しては、光照射による画像の褪色、即ち耐光性が乏しいことが問題となっていた。

この問題を解決する方法として、例えば特開昭57-42775号公報には、金属がアゾ基近傍に配位した形の特定の金属錯体色素を含有する記録液が提案されている。ここで例示された金属錯体色素は、アゾ基の結合炭素に隣接して、配位結合形成のためのオルトヒドロキシ基を有する炭素、若しくは窒素原子を有している特定の6員環芳香族化合物をジアゾ成分として用い、且つアゾ基の結合炭素に隣接した炭素に水酸基を有している5員環のピラゾール誘導体をカップリング成分に用いることにより製造されたものである。確かにかかる色素を用いてインクジェット記録を行うと、前述の汎用色素に比して耐光性が向上することが期待される。本発明者等は、先に耐水性や耐光性が改良されたこの種の金属錯体色素を含有する記録液を提案した（特開平2-80470号公報）。しかしながら、上述のような形の金属錯体色素は、インクジェット画像保存のため最近とみに重要性を増してきた耐ガス性に関しては、逆に従来の汎用色素に比し劣る結果が得られがちである。この好ましくない性能は、ここ数年来飛躍的な進歩を遂げた、写真ライクな画像を得るためのインクジェット専用紙上の画像においてより顕

著になってしまうので、耐光性と耐ガス性が両立した色素への要望が一層高まってきている。

ここで、耐ガス性とは、空気中の窒素酸化物、硫黄酸化物、その他の酸性ガスやオゾン等、種々の活性種となるガスによって色素が退色してしまうという好ましくない現象を生じさせない性質のことである。このガス退色現象は、例えば、画像を3ppmあるいは10ppmといった濃度のオゾン含有空気に曝露させる加速試験と相関が高いことが知られている。このことから、耐ガス性を耐オゾン性と言い換えることが一般的であるので、本明細書においても、以後、耐ガス性の尺度として、オゾン曝露を行った試験片の退色度合いを評価することにより得られる指標（すなわち耐オゾン性評価結果）を用いることにより評価する。

また、特開平11-293168号公報には、上記特開昭57-42775号公報に記載の色素に類似する、アゾ基の結合炭素に隣接して、ヒドロキシ基を有する炭素を有する特定の芳香族化合物や、アゾ基の結合炭素に隣接して、スルホ基が置換した炭素を有する特定の芳香族化合物をジアゾ成分に用い、5員環であるピラゾール誘導体や、6員環であるピリドン誘導体をカップリング成分に用いて製造した化合物例が記載されている。該公報には、耐光性が良好で、色調も、赤味を示すa*値が50以上で、黄味を示すb*値が0近辺の、鮮明なマゼンタ色素が得られることが明記されている。しかしながら、該公報には、該色素の耐オゾン性に關しては何等記載されておらず、これらの色素も、ジアゾ成分のヒドロキシ基を介して配位結合を形成している化合物にままたまあるように、耐オゾン性は良くないと推察される。

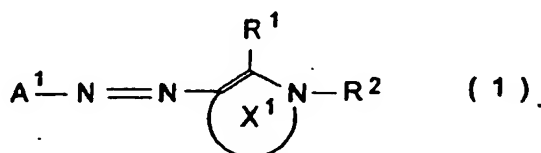
更に、特開平10-072560号公報では、金属が、アゾ基近傍ではなく、カップラーの一部と2座配位している形の特定の金属錯体色素が提案されている。ここで例示されている金属錯体色素の特徴は、金属配位結合が、アゾ基やメチン基といったいわゆる発色団の近傍にあるのではなく、そこから離れた場所において少なくとも2座の配位結合を形成せしめているところである。その結果、鮮明性が高く、しかも耐光性が高い色素が得られたと報告されているが、耐ガス性の良否については、全く記載されていない。

加えて、インクジェット記録方法において、フルカラー画像を形成するには、イエロー（Y）、マゼンタ（M）及びシアン（C）の3原色、若しくは、これにブラック（Bk）を加えた4色のインクを使用し、各々のインクの吐出量を制御することにより、被記録材上で、これらの色が混色されて画像を形成する。このようなフルカラー画像の褪色については、その色を構成する原色の褪色バランスが揃っていることが求められているが、従来の染料系インクセットに用いられるイエロー色素である、上述のようなカラーインデックスに記載のダイレクトイエロー132、ダイレクトイエロー86及びアシッドイエロー23等の汎用色素を用いた場合、これらは特にマゼンタ色素やシアン色素と組み合わせてカラー画像を形成した場合に得られるレッド又はグリーンの画像が変色するという問題点があった。

本発明は、インクジェット記録方法において、耐光性と耐オゾン性に優れ、しかも高い彩度を有する画像を形成することのできる、水溶性錯体色素、これを用いた水性記録液、とりわけインクジェット用記録液、及び、該記録液を用いたインクセット、並びに、インクジェット記録方法を提供することを目的とする。

本発明者等は、上記の三特性、すなわち耐光性、耐オゾン性及び彩度のいずれも満足する色素について検討を重ねた結果、アゾ基に結合する炭素の隣接部位が特定の構造を有する水溶性金属錯体色素が、耐光性、耐オゾン性、彩度のいずれにおいても優れていることを見出し本発明を達成した。

即ち、本発明の要旨は、下記一般式(1)で表されるアゾ化合物またはその互変異性体と、遷移金属イオンとから形成される水溶性錯体色素、該色素の少なくとも1種を含む水性記録液、特にインクジェット用記録液、及び、該記録液を用いたインクセット、並びに、該記録液を用いるインクジェット記録方法に存する。



(一般式(1)において、 A^1 は、環構成原子中に3又は4個のヘテロ原子を含む5～7員の複素単環又はアゾ基に結合した該複素単環を含む縮合複素環であり、且つ任意の置換基を有し得るが、アゾ基に結合する炭素の隣接部位に水酸基を有しない基を表す。

環 X^1 は、複素6員環を含む縮合複素環であり、且つ、該複素6員環がアゾ基と結合している基を表し、任意の置換基を有していても良い。

R^1 及び R^2 は互いに独立して、水素原子又は1価の置換基を表す。)

発明を実施するための形態

本発明の水性記録液、特にインクジェット記録液に有用な金属錯体色素は、上記一般式(1)で表されるアゾ化合物またはその互変異性体と、遷移金属イオンとから形成される、特定の構造を有する水溶性錯体色素である。

一般式(1)において、 A^1 は、環構成原子中に3又は4個のヘテロ原子を含む5～7員の複素単環又はアゾ基に結合した該複素単環を含む縮合複素環であり、且つ任意の置換基を有し得るが、アゾ基に結合する炭素の隣接部位に水酸基を有しないものである。

A^1 で表される複素単環及び縮合複素環としては、例えば、トリアゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、トリアジン環、ベンゾトリアゾール環、テトラゾール環、オキサジアジン環、チアジアジン環、トリアゾロピリミジン環、トリアゾロトリアジン環又はトリアゾロキノキサリン環等が挙げられる。これらの中で好ましくは、少なくともヘテロ原子として窒素原子を1個含有する環が好ましく、より好ましくはヘテロ原子が3個のもの、特に5員環のものが好ましい。具体的には、トリアゾール環又はチアジアゾール環が好ましく、特に窒素原子を3個有するもの、具体的にはトリアゾール環が好ましい。

また、その結合位置としては、アゾ基とは環形成原子のうちの炭素原子で結合し、該結合炭素原子に隣接する環形成原子の少なくとも1つが窒素原子、酸素原子若しくは硫黄原子のいずれかとなるか、又は、水酸基以外の金属原子との配位結合可能な置換基を有する炭素原子となるように結合するのが好ましく、該結合炭素原子に隣接する環形成原子が窒素原子となるよう

に結合するのがより好ましい。

A'で表される複素環は、複素環上に1個以上の置換基を有していてもよく、その複素環上の置換基としては、色素の性能に悪影響を与えない基であれば特に限定されないが、通常、置換基の分子量として10～1000程度の基であり、具体的には、塩素原子、臭素原子、フッ素原子等のハロゲン原子；水酸基；メルカプト基；ニトロ基；シアノ基；カルボキシ基；スルホ基；ホスホノ基；置換されていても良い、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基等の直鎖、分岐鎖若しくは環状のアルキル基；置換されていても良い、ビニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、2-ブテニル基等の直鎖、分岐鎖若しくは環状のアルケニル基；置換されていても良い、フェニル基、ナフチル基等のアリール基；置換されていても良い、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基等のアルコキシ基；置換されていても良い、ビニルオキシ基、2-プロペニルオキシ基、イソプロペニルオキシ基、2-ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基；置換されていても良い、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等のアリールオキシ基；アセチル基、プロピオニル基、プロピルカルボニル基、ブチルカルボニル基、ビニルカルボニル基、イソプロペニルカルボニル基、ベンゾイル基、ベンジルカルボニル基等のアシル基；アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、イソブチリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアシルオキシ基；置換されていても良いカルバモイル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等の置換されていてもよいアルコキシカルボニル基、及び、フェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基、メチルフェノキシカルボニル基、メトキシフェノキシカルボニル基、カルボキシフェノキシカルボニル基、スルホフェノキシカルボニル基等の置換されていてもよいアリールオキシカルボニル基からなるカルボン酸エステル基；置換されていても良いアミノ基；置換されていても良い、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基等のアルキルチオ基；置換されていても良い、ビニルチオ基、2-プロペニルチオ基、イソプロペニルチオ基等のアルケニルチオ基；置換されていても良い、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等のアリールチオ基；置換されていても良い、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、プロピルスルフィニル基、イソプロピルスルフィニル基等のアルキルスルフィニル基；置換されていても良い、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基等のアリールスルフィニル基；置換されていても良い、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基、ブチルスルホニル基等のアルキルスルホニル基；置換されていても良い、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基等のアリールスルホニル基；置換されていても良いスルファモイル基；メトキシスルホニル基、エトキシスルホニル基、イソプロポキシスルホニル基、ブトキシスルホニル基、ベンジルオキシスルホニル基等のアルコキシスルホニル基、及び、フェノキシスルホニル基、メチルフェノキシスルホニル基等のアリールオキシスルホニル基からなるスルホン酸エステル基；及びチオシアナト基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良い。

上記置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアルケニルオキシ基、アシル基、アシルオキシ基、置換されていてもよいカルバモイル基、カルボン酸エステル基、置換されていてもよいア

ミノ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、置換されていてもよいアルケニルチオ基、置換されていてもよいアルキルスルフィニル基、置換されていてもよいアルキルスルホニル基、置換されていてもよいスルファモイル基及びスルホン酸エステル基としては、好ましくは炭素数が10以下のものであり、より好ましくは6以下であり、更に好ましくは4以下であり、上記置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアリールオキシ基、置換されていてもよいアリールチオ基、置換されていてもよいアリールスルフィニル基及び置換されていてもよいアリールスルホニル基としては、好ましくは炭素数が15以下のものであり、より好ましくは12以下であり、更に好ましくは8以下である。

上記アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、カルバモイル基、アミノ基、アルキルチオ基、アルケニルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基及びスルファモイル基の置換基としては、ハロゲン原子；水酸基；シアノ基；カルボキシル基；スルホ基；ホスホノ基；水酸基、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基等の親水性基で置換されていてもよいアルキル基；水酸基、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基等の親水性基で置換されていてもよいアリール基；水酸基、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基等の親水性基で置換されていてもよいアルコキシ基；水酸基、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基等の親水性基で置換されていてもよいアリールオキシ基；アシル基；カルバモイル基；カルボン酸エステル基；スルホン酸エステル基；又はアルキル置換されていてもよいアミノ基が挙げられ、このうち、ハロゲン原子；水酸基；カルボキシル基；スルホ基；ホスホノ基；水酸基、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基等の親水性基で置換されていてもよいアルキル基；水酸基、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基等の親水性基で置換されていてもよいアリール基、アルコキシ基又はアシル基が好ましい。

また、上記置換されていてもよいアルキル基のうち好ましくは、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、ヒドロキシエチル基、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、フェネチル基等のハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基及びアリール基からなる群より選ばれる置換基で置換されていてもよいアルキル基である。

上記置換されていてもよいアルケニル基のうち好ましくはヒドロキシアルケニル基又は無置換のアルケニル基である。

上記置換されていてもよいアリール基のうち好ましくは、フェニル基、ナフチル基、カルボキシフェニル基、スルホフェニル基等のカルボキシル基及びスルホ基からなる群より選ばれる置換基で置換されていてもよいアリール基である。

上記置換されていてもよいアルコキシ基のうち好ましくはヒドロキシアルコキシ基又は無置換のアルコキシ基である。

上記置換されていてもよいアルケニルオキシ基のうち好ましくはヒドロキシアルケニルオキシ基又は無置換のアルケニルオキシ基である。

上記置換されていてもよいアリールオキシ基のアリール基としては、上記アリール基の説明の項で挙げたのと同様のものが挙げられる。

上記置換されていてもよいカルバモイル基のうち好ましくは、カルバモイル基、N、N-ジメチルカルバモイル基、ヒドロキシエチルアミノカルボニル基、カルボキシエチルアミノカルボニル基、スルホエチルアミノカルボニル基、フェニルカルバモイル基、カルボキシフェニルカルバモイル基、スルホフェニルカルバモイル基、ホスホノフェニルカルバモイル基等の置換されていても良いアルキル基及びアリール基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良いカルバモイル基であり、より好ましくは水酸基、カルボキシル基、スルホ基及びホスホ基に代表される親水性基で置換されているアルキル基又は水酸基、カルボキシル基、スルホ基及びホスホ基に代表される親水性基で置換されているフェニル基で置換されていても良いカルバモイル基であり、特に好ましくはカルボキシフェニルカルバモイル基又はスルホフェニルカルバモイル基である。

上記カルボン酸エステル基のうち好ましくは、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、ヒドロキシエチルカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、又は、フェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基、メチルフェノキシカルボニル基、メトキシフェノキシカルボニル基、カルボキシフェノキシカルボニル基、スルホキシフェノキシカルボニル基、ホスホノフェノキシカルボニル基等のアルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基、スルホン酸基及びホスホ基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良いアリールオキシカルボニル基であり、特に好ましくはカルボキシル基及びスルホ基からなる群より選ばれる置換基で置換されたフェノキシカルボニル基である。

上記置換されていても良いアミノ基のうち好ましくは、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ヒドロキシエチルアミノ基、アセチルアミノ基、トリクロロアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等の、アルキル基又はアシル基で置換されていても良いアミノ基である。

上記置換されていてもよいアルキルチオ基のうち好ましくはヒドロキシアルキルチオ基又は無置換のアルキルチオ基である。

上記置換されていてもよいアルケニルチオ基のうち好ましくはヒドロキシアルケニルチオ基又は無置換のアルケニルチオ基である。

上記置換されていてもよいアリールチオ基として好ましくは、フェニルチオ基、メチルフェニルチオ基、カルボキシフェニルチオ基、スルホフェニルチオ基、ホスホノフェニルチオ基、メトキシフェニルチオ基等のカルボキシル基、スルホ基、ホスホ基、アルキル基及びアルコキシ基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良いアリールチオ基が好ましく、より好ましくはカルボキシル基及びスルホ基からなる群より選ばれる置換基で置換されたアリールチオ基である。

上記置換されていてもよいアルキルスルフィニル基のうち好ましくはヒドロキシアルキルスルフィニル基又は無置換のアルキルスルフィニル基である。

上記置換されていてもよいアリールスルフィニル基のうち好ましくは、フェニルスルフィニル基、メチルフェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、カルボキシフェニルスルフィニル基、スルホフェニルスルフィニル基、ホスホノフェニルスルフィニル基等のアルキル基、

カルボキシ基、スルホ基及びホスホノ基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良いアリールスルフィニル基が挙げられ、より好ましくはカルボキシル基及びスルホ基からなる群より選ばれる置換基で置換されたアリールスルフィニル基である。

上記置換されていても良いアルキルスルホニル基のうち好ましくはヒドロキシアリールスルホニル基又は無置換のアルキルスルホニル基である。

無置換のものである。

上記置換されていても良いアリールスルホニル基のうち好ましくは、フェニルスルホニル基、メチルフェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、カルボキシフェニルスルホニル基、スルホフェニルスルホニル基、ホスホノフェニルスルホニル基等のアルキル基、カルボキシ基、スルホ基及びホスホノ基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良いアリールスルホニル基が挙げられ、より好ましくはカルボキシル基及びスルホ基からなる群より選ばれる置換基で置換されたアリールスルホニル基である。

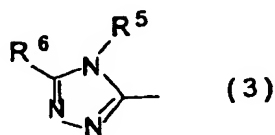
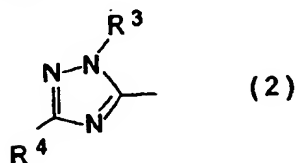
上記置換されていてもよいスルファモイル基のうち好ましくは、スルファモイル基、N，N－ジメチルスルファモイル基、ヒドロキシエチルアミノスルホニル基、カルボキシエチルアミノスルホニル基、スルホエチルアミノスルホニル基、フェニルスルファモイル基、カルボキシフェニルスルファモイル基、スルホフェニルスルファモイル基、ホスホノフェニルスルファモイル基等の置換されていても良いアルキル基及びアリール基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良いスルファモイル基であり、より好ましくは水酸基、カルボキシル基、スルホ基及びホスホノ基に代表される親水性基で置換されているアルキル基又は水酸基、カルボキシル基、スルホ基及びホスホノ基に代表される親水性基で置換されているフェニル基で置換されていても良いスルファモイル基であり、特に好ましくはカルボキシフェニルスルファモイル基又はスルホフェニルスルファモイル基である。

上記スルホン酸エステル基のうち好ましくは、メトキシスルホニル基、エトキシスルホニル基、ヒドロキシエトキシスルホニル基、プロポキシスルホニル基、イソプロポキシスルホニル基、ブトキシスルホニル基等のアルコキシスルホニル基、又は、フェノキシスルホニル基、ナフチルオキシスルホニル基、メチルフェノキシスルホニル基、メトキシフェノキシスルホニル基、カルボキシフェノキシスルホニル基、スルホフェノキシスルホニル基等のアルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基及びスルホン酸基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良いアリールオキシスルホニル基である。

上記複素管の置換基のうち、好ましくは水酸基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシル基、スルホ基、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良いアルケニル基、置換されていても良いアリール基、置換されていても良いアルコキシ基、置換されていても良いカルバモイル基、カルボン酸エステル基、置換されていても良いアミノ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、置換されていてもよいアリールチオ基、置換されていても良いアルキルスルホニル基、置換されていても良いアリールスルホニル基、置換されていても良いスルファモイル基又はチオシアナト基であり、より好ましくは水酸基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシル基、スルホ基、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良いアルケニル基、置換されていても良いアリール基、置換されていても良いアルコキシ基、置換されていても良いカルバ

モイル基、置換されていても良いアルコキシカルボニル基、カルボン酸エステル基、置換されていても良いアミノ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、置換されていてもよいアリールチオ基、置換されていても良いアルキルスルホニル基、置換されていても良いアリールスルホニル基、置換されていても良いスルファモイル基又はチオシアナト基であり、さらに好ましくはアミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシル基、スルホ基、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良いアルコキシ基、カルバモイル基、置換されていても良いアルキルカルバモイル基、置換されていても良いアルキルチオ基又は置換されていても良いアルキルスルホニル基であり、特に好ましくはアミノ基、ニトロ基、カルボキシル基、スルホ基、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良いアルコキシ基、置換されていても良いアルキルチオ基又は置換されていても良いアルキルスルホニル基であり、最も好ましくはニトロ基、カルボキシル基、置換されていても良いアルキル基又は置換されていても良いアルキルスルホニル基である。ここで、上記アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基及びアリールスルホニル基の置換基としては、特に限定されないが、好ましくはハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、スルホ基及びホスホノ基からなる群より選ばれる置換基が挙げられ、特に水酸基、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基等の水溶性基が好ましく、上記アミノ基、カルバモイル基及びスルファモイル基の置換基としては、ハロゲン原子、スルホ基、カルボキシル基、水酸基、シアノ基及びニトロ基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良いアルキル基、アルケニル基及びアリール基から選ばれる少なくとも1種の基である。

上記A¹で表される複素環の中でも、特に下記一般式(2)又は(3)のいずれかで表される基が好ましい。



一般式(2)及び(3)において、R³~R⁶は、各々独立に水素原子又は1価の置換基を表し、これらはそれぞれ縮合環を形成してもよい。

該R³~R⁶で表される1価の置換基としては、上記A¹で表される複素環が有し得る置換基と同様な置換基が挙げられる。

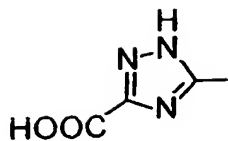
このうち、R³及びR⁵は、水素原子又は置換されていても良いアルキル基が好ましい。該アルキル基の置換基としては、特に限定されないが、好ましくは水酸基、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基等の水溶性基が挙げられ、このうち好ましくはカルボキシル基又はスルホ基である。また、R⁴及びR⁶は、それぞれ独立して、水素原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、カル

ボキシシル基、スルホ基、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良いアルケニル基、置換されていても良いアリール基、置換されていても良いアルコキシ基、置換されていても良いカルバモイル基、置換されていても良いアルコキシカルボニル基、カルボン酸エステル基、置換されていても良いアミノ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、置換されていてもよいアリールチオ基、置換されていても良いアルキルスルホニル基、置換されていても良いアリールスルホニル基、置換されていても良いスルファモイル基又はチオシアナト基が好ましく、より好ましくはアミノ基、ニトロ基、カルボキシシル基、スルホ基、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良いアルコキシ基、置換されていても良いアルキルチオ基又は置換されていても良いアルキルスルホニル基が好ましく、更に好ましくはアミノ基、ニトロ基、カルボキシシル基、スルホ基、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良いアルコキシ基、置換されていても良いアルキルチオ基又は置換されていても良いアルキルスルホニル基であり、特に好ましくはニトロ基、カルボキシシル基、置換されていても良いアルキル基又は置換されていても良いアルキルスルホニル基である。

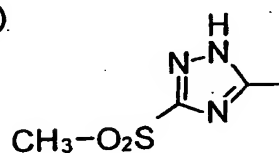
以下に、A'で表される複素単環及び縮合複素環の好適な具体例を表1-1に示す。

表 1-1

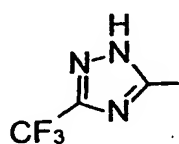
(1)



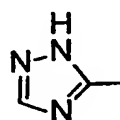
(2)



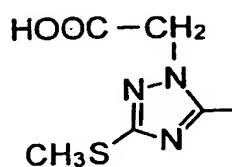
(3)



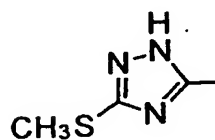
(4)



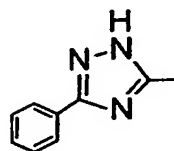
(5)



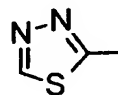
(6)



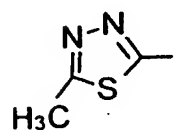
(7)



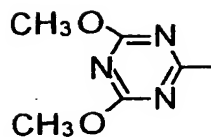
(8)



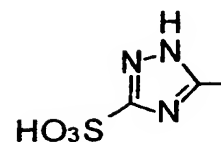
(9)



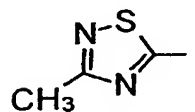
(10)



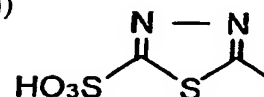
(18)



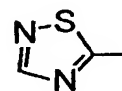
(11)



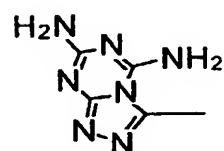
(19)



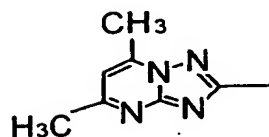
(12)



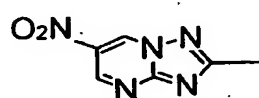
(13)



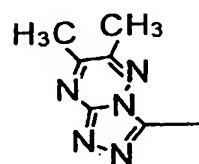
(14)



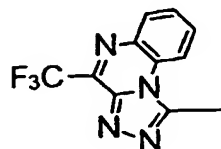
(15)



(16)



(17)



本発明の錯体色素において、一般式(1)におけるX¹で表される環は、複素6員環を含む縮合複素環である。すなわち、アゾ基と結合する炭素原子の隣は、配位結合を形成可能な置換基を有する炭素原子であり、該炭素原子の隣には置換されていても良い窒素原子が存在し、且つこれらの原子を含む環は6員環であり、該複素6員環が縮合環を有するものである。

また、一般式(1)におけるR¹及びR²は互いに独立して、水素原子又は1価の置換基を表す。

ここで、上記R¹の1価の置換基としては、色素の性能に悪影響を与えない基であれば、特に限定されないが、具体的には、置換されていても良い炭素数1~9のアルキル基、置換されていても良い炭素数2~9のアルケニル基又は金属原子に対して配位結合を、形成可能な置換基が挙げられ、このうち、金属原子に対して配位結合を形成可能な置換基であるのが好ましい。ここで、該アルキル基及びアルケニル基の置換基として好ましくは、ハロゲン原子、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基、水酸基、シアノ基、ニトロ基、置換されていても良いアミノ基等が挙げられる。

上記R¹の配位結合を形成可能な置換基としては、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子といったロンペアー電子(孤立電子対)を有する原子を含む金属原子に配位可能な基が挙げられ、具体的には、ハロゲン原子；水酸基；メルカプト基；ニトロ基；シアノ基；カルボキシル基；スルホン酸基；カルバモイル基、メチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等のアルキル基又はアリール基で置換されていても良いカルバモイル基；スルファモイル基、メチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基等のアルキル基又はアリール基で置換されていても良いスルファモイル基；アミノ基、メチルアミノ基、ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ基、メチルスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基等のアルキル基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基で置換されていてもよいアミノ基；メトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基等の置換されていてもよいアルコキシ基；又は、メチルチオ基、2-ヒドロキシエチルチオ基等の置換されていてもよいアルキルチオ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、置換されていてもよいアルコキシカルボニル基、及び、フェノキシカルボニル基といったカルボン酸エステル基；メトキシスルホニル基、エトキシスルホニル基等のアルコキシスルホニル基、及び、フェノキシスルホニル基等といったスルホン酸エステル基が挙げられ、より好ましくは水酸基、メルカプト基、カルボキシル基、スルホ基、又は、アルキル基で置換されていてもよいアミノ基(該アルキル基は、スルホ基、カルボキシル基及び水酸基からなる群より選ばれる置換されていてもよい)であり、さらに好ましくは水酸基、又は、アルキル基で置換されていてもよいアミノ基(該アルキル基は、スルホ基、カルボキシル基及び水酸基からなる群より選ばれる置換されていてもよい)であり、特に好ましくは水酸基が挙げられる。

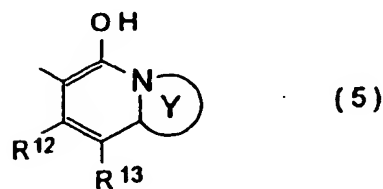
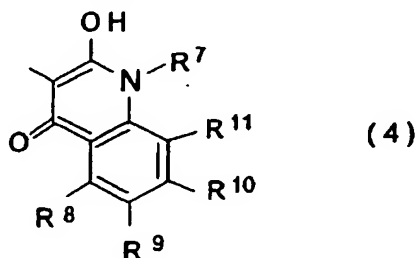
R²は、水素原子又は1価の置換基であり、該1価の置換基としては、色素の性能に悪影響を与えない基であり且つ窒素原子に結合可能なものであれば特に制限はないが、2-ピリジル基のようにX¹環上の窒素原子に連結している炭素原子の隣がヘテロ原子となる場合には、錯体化するときこの部分で金属が配位した化合物が生成する恐れがあり、アゾ基近傍での配位結合形成を本質とする本発明化合物とは相容れないので好ましくない。

上記R²の一価の置換基としては、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアルコキシ基又は置換されていてもよいアリール基が好

ましく、該アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基及びアリール基の置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、スルホ基、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアリールオキシ基、アシル基、アシルオキシ基、置換されていてもよいカルバモイル基、カルボン酸エステル基、置換されていてもよいアミノ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、置換されていてもよいアリールチオ基、置換されていてもよいアルキルスルホニル基、置換されていてもよいアリールスルホニル基、置換されていてもよいスルファモイル基、スルホン酸エステル基又はチオシアナト基が挙げられる。上記置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアリールオキシ基、アシル基、アシルオキシ基、置換されていてもよいカルバモイル基、カルボン酸エステル基、置換されていてもよいアミノ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、置換されていてもよいアリールチオ基、置換されていてもよいアルキルスルホニル基、置換されていてもよいアリールスルホニル基、置換されていてもよいスルファモイル基及びスルホン酸エステル基としては、上述のA¹の複素環における置換基の説明の項で挙げたのと同様の基が挙げられる。

R²としてより好ましくは水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアルコキシ基又は置換されていてもよいアリール基であり（ここで、該アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基及びアリール基の置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、スルホ基又は置換されていてもよいアミノ基が挙げられ、好ましくはハロゲン原子、水酸基、シアノ基、カルボキシ基又はスルホ基であり、特に好ましくは水酸基、シアノ基、カルボキシ基又はスルホ基が挙げられる。）、さらに好ましくは水素原子；又は、水酸基、シアノ基、カルボキシ基及びスルホ基からなる群より選ばれる置換基で置換されていてもよいアルキル基；ヒドロキシアルコキシ基；又は、水酸基、シアノ基、カルボキシ基及びスルホ基からなる群より選ばれる置換基で置換されていてもよいアリール基である。

上記X¹で表される環の好適な例としては、キノリン環又はベンゾピリジン環が挙げられ、このうちさらに好ましくは下記一般式(4)又は(5)のいずれかで表される基及びその互変異性体が挙げられる。



一般式(4)及び(5)において、 $R^7 \sim R^{13}$ は、独立に水素原子又は1価の置換基(互変異性を含む)を表す。

ここで、 $R^7 \sim R^{13}$ の1価の置換基としては、上記 R^1 及び R^2 の説明の項で挙げたのと同様の基が挙げられる。

Yは、一般式(1)における窒素原子の置換基である R^2 と該窒素原子に隣接する炭素原子の置換基とが互いに連結して形成される5～7個の原子からなる複素環であり、これらの環は任意の置換基で置換されていても良い。

置換基 R^7 の好ましい例としては、水素原子、置換されていても良い炭素数1～9のアルキル基、置換されていても良い炭素数2～9のアルケニル基又は置換されていても良いアリール基が挙げられる。該アルキル基、アルケニル基及びアリール基の置換基として好ましくは、ハロゲン原子、スルホ基、カルボキシ基、水酸基、シアノ基、ニトロ基、置換されていても良いアルキル基、置換されていてもよいアミノ基等が挙げられる。

このうち R^7 としては、水素原子；ハロゲン原子、スルホ基、カルボキシ基及びシアノ基からなる群より選ばれる置換基で置換された炭素数1～9のアルキル基；又は、スルホ基若しくは置換アミノ基で置換されたフェニル基(該アミノ基の置換基は、ハロゲン原子、スルホ基、カルボキシ基及びシアノ基からなる群より選ばれる置換基で置換された炭素数1～9のアルキル基である。)が好ましく、より好ましくは、水素原子；又は、ハロゲン原子、スルホ基、カルボキシ基及びシアノ基からなる群より選ばれる置換基で置換された炭素数1～9の、特には炭素数1～2のアルキル基である。

置換基 $R^8 \sim R^{13}$ の特に好ましい例としては、水素原子、ハロゲン原子、スルホ基、カルボキシ基、ホスホ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良い炭素数2～9のアルケニル基、置換されていても良いアルコキシ基、置換されていても良いアミノ基又は置換されていても良いカルバモイル基が挙げられる。ここで、該アルキル基、アルケニル基及びアルコキシ基の置換基としては、ハロゲン原子、スルホ基、カルボキシ基、水酸基、シアノ基、ニトロ基及び置換されていても良いアミノ基から選ばれる少なくとも1種の基が好ましく、該アミノ基及びカルバモイル基の置換基としては、ハロゲン原子、スルホ基、カルボキシ基、水酸基、シアノ基及びニトロ基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良いアルキル基及びアルケニル基から選ばれる少なくとも1種の基が好ましい。また例えば $R^8 \sim R^{13}$ の隣接する置換基同士が、窒素原子や炭素原子等を介して更に環を形成していても良い。

R^7 及び R^{10} として好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルバモイル基、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良いアルケニル基、置換されていても良いアルコキシ基、置換されていても良いアルキルカルバモイル基が挙げられ、より好ましくは、水素原子、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良いアルケニル基、置換されていても良いアルコキシ基又は置換されていても良いアルキルカルバモイル基であり、さらに好ましくは水素原子又は置換されていても良いアルキル基である。

ここで、上記アルキル基、アルケニル基及びアルコキシ基の置換基としては、ハロゲン原子、スルホ基、カルボキシ基、水酸基、シアノ基又はニトロ基が挙げられる。

R^8 及び R^9 として好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基、置換されていても良いアルコキシ基、アミノ基、置換されていても良いアルキルアミノ基、カルバモイル基又は置換されていても良いアルキルカルバモイル基が挙げられ、より好ましくは、水素原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基、置換されていても良いアルコキシ基、置換されていても良いアルキルアミノ基又は置換されていても良いアルキルカルバモイル基である。

R^{11} として好ましくは、水素原子、水酸基、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基、アミノ基、置換されていても良いアルキルアミノ基、カルバモイル基又は置換されていても良いアルキルカルバモイル基が挙げられ、より好ましくは、水素原子、水酸基、カルボキシル基又はアミノ基である。

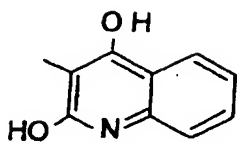
R^{12} として好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基、置換されていても良いアルコキシ基、アミノ基、置換されていても良いアルキルアミノ基、カルバモイル基又は置換されていても良いアルキルカルバモイル基が挙げられ、より好ましくは、水素原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基又はスルホ基である。

環Yとしては、色素の性能に悪影響を与えない限り特に限定されないが、一般式(4)で記載されている窒素原子の隣接部分又は更にその隣にヘテロ原子が存在するものは、金属イオンとの錯体化の際この部分で金属イオンに配位した化合物が生成する恐れがあり、アゾ基近傍での配位結合形成を本質とする本発明化合物とは相容れないので好ましくない。すなわち、環Yとしては、一般式(4)に明記された水酸基で置換されている炭素原子のペリ位に、ヘテロ原子が存しないものやキレート形成基が存在しないものが好ましい。

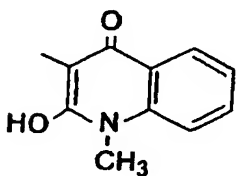
以下に、一般式(4)及び(5)で表される基の好適な具体例を表2に示す。

表 2

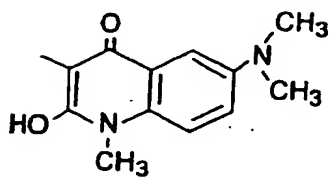
(1)



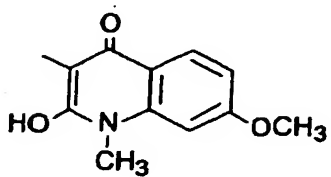
(2)



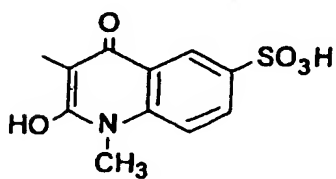
(3)



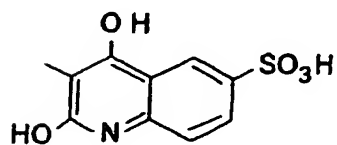
(4)



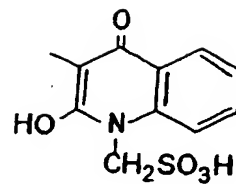
(5)



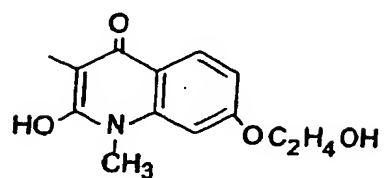
(6)



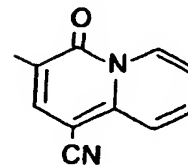
(7)



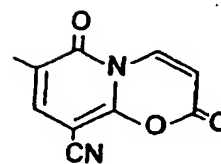
(8)



(9)



(10)



(11)

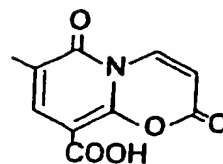
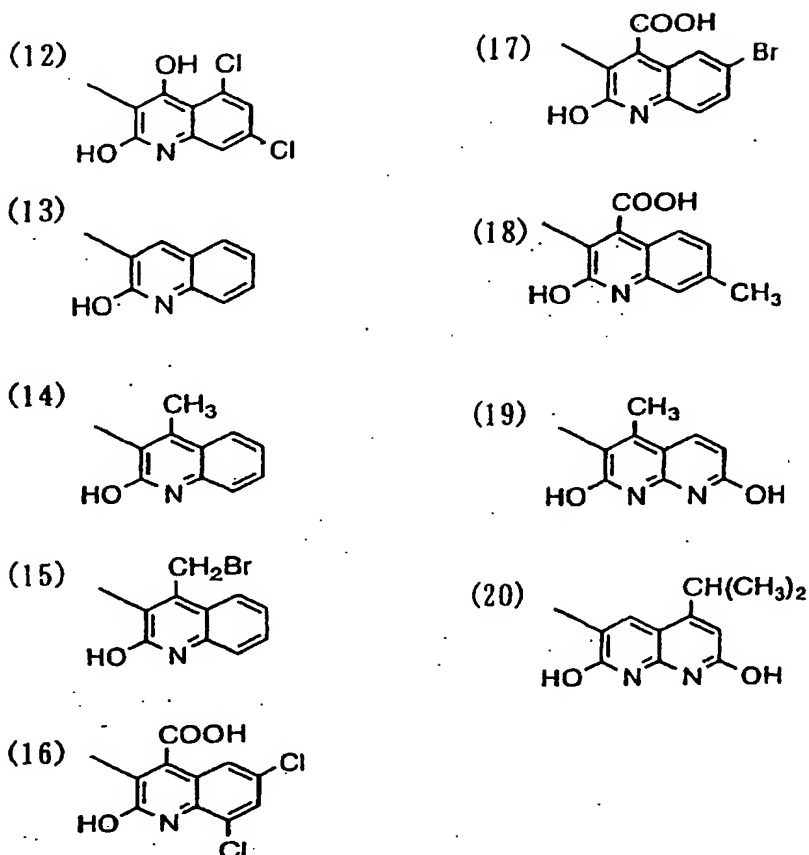
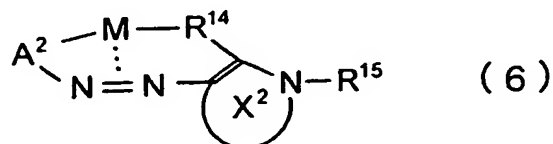


表 2 続き



本発明の水溶性錯体色素に用いられる遷移金属原子としては、例えば銀 (I)、アルミニウム (III)、金 (III)、セリウム (III、IV)、コバルト (II、III)、クロム (III)、銅 (I、II)、ユウロピウム (III)、鉄 (II、III)、ガリウム (III)、ゲルマニウム (IV)、インジウム (III)、ランタン (III)、マンガン (II)、ニッケル (II)、パラジウム (II)、白金 (II、IV)、ロジウム (II、III)、ルテニウム (II、III、IV)、スカンジウム (III)、ケイ素 (IV)、サマリウム (III)、チタン (IV)、ウラン (IV)、亜鉛 (II)、ジルコニウム (IV) 等が挙げられる。このうち本発明において用いられる遷移金属イオンの好適な例としては、Cu、Ni、Co、Zn、Feが挙げられ、特にCuとNiが堅牢性の面から好ましく、特に好ましくはニッケルである。

本発明の上記一般式 (1) で表されるアゾ化合物またはその互変異性体と、遷移金属イオンとから形成される水溶性錯体色素の構造は、例えば下記一般式 (6) の形で、より具体的に表される。



一般式(6)中、Mは任意の遷移金属イオンを表す。

A²は、環構成原子中に3又は4個のヘテロ原子を含む5～7員の複素単環又はアゾ基に結合した該複素単環を含む縮合複素環であり、且つ任意の置換基を有し得るが、アゾ基に結合する炭素の隣接部位に水酸基を有しない基を表す。

環X²は、複素6員環を含む縮合複素環であり、且つ、該複素6員環がアゾ基と結合している基を表し、任意の置換基を有していても良い。

R¹⁴は、配位結合を形成可能な置換基(互変異性体を含む)を表し、R¹⁵は、水素原子又は1価の置換基を表し、該置換基が結合する窒素原子の隣接炭素原子とともに5～7個の原子からなる複素環を形成しても良い。

A²としては、具体的には上記A¹の説明の項で記載した基と同様なものが挙げられ、又R¹⁴の配位結合を形成可能な置換基として、具体的には上記R¹の説明の項で記載した基と同様なものが挙げられ、R¹⁵の1価の置換基としては、具体的には上記R²の説明の項で記載した基と同様なものが挙げられる。

ここで、一般式(6)においては、錯体色素のMで示される金属イオンと、錯体リガンドとの間に2本のイオン結合と1本の配位結合が明記してあるが、水溶液中での構造は多様にかつ動的に変化していると思われ、単一の構造式で表示するのは困難とも思われる。ここに示す一般式(6)の配位形態は、あくまでもその種々の形態を代表する一例として記載するものである。また、この式に記載の結合以外にも、Mは他のリガンドとの間で配位結合を形成し得る。この場合のリガンドの例としては、ハロゲンイオン、水酸イオン、水分子、酢酸イオン、アセチルアセトナトイオン、ビピリジルイオン、又は、もう1分子の、同種あるいは異種のアゾ色素リガンド等が挙げられる。

本発明の金属錯体色素として特に好ましい例を、以下の表3に例示する。

表 3 (一般式(1)中)
A¹

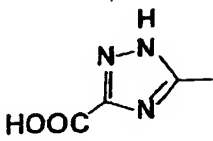
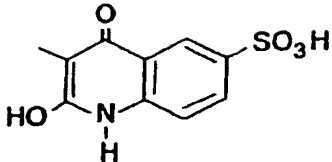
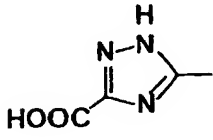
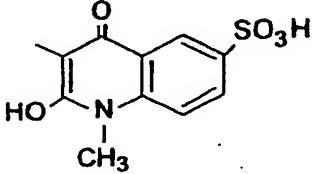
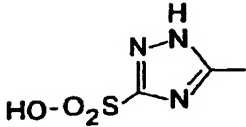
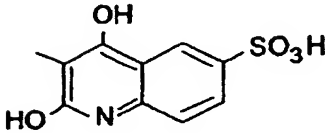
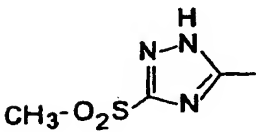
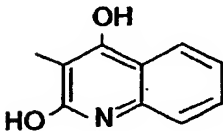
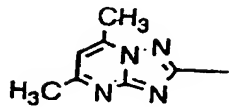
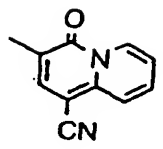
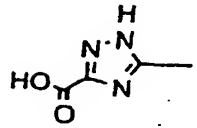
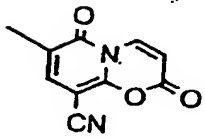
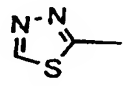
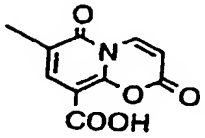
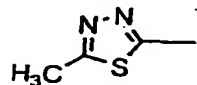
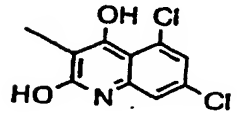
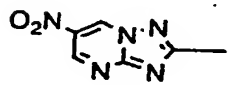
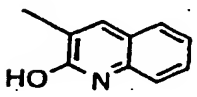
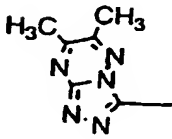
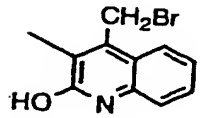
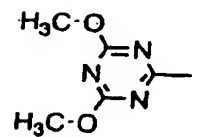
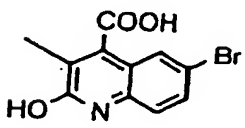
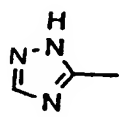
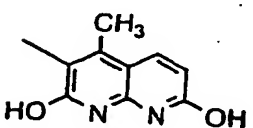
		X ¹	金属
(1)			Ni
(2)			Ni
(3)			Ni
(4)			Ni

表 3 (一般式(I)中) 続き

	A ¹	X ¹	金属
(5)			Fe
(6)			Ni
(7)			Zn
(8)			Ni
(9)			Ni
(10)			Ni
(11)			Co
(12)			Ni

本発明において用いられるアゾ化合物の分子量は、遊離酸の形で、200～3000の範囲に入る物が好ましく、300～1500の範囲に入るものが更に好ましい。本発明の錯体色

素は、上述のアゾ化合物と上述の金属塩とから形成され、金属原子とアゾ化合物との比が 1 : 1 ~ 1 : 2 のものである。また、上記金属キレート色素は、水和物や酸付加塩を形成していても良い。

また、本発明の水溶性錯体色素は、公知の方法に従い、通常のアゾ化、カップリング反応及び錯塩化を行うことにより製造することが出来る。例えば、A'で示される複素単環又は縮合複素環を有するアミノ化合物をアゾ化し、これに環X'を有する6員複素環を含む縮合複素環化合物をカップリング反応させ、得られるアゾ化合物に金属塩溶液を反応させることにより合成される。

本発明の錯体色素においては、複素環化合物をアゾ成分、6員複素環を含む縮合複素環化合物をカップラーとし、カップラーの金属結合部は、6員複素環のアゾ基結合部に近接して存するので、配位結合はアゾ成分のヘテロ原子とカップラーの6員複素環部分の結合基（配位結合形成基）と金属とで結合を形成していると思われる。本発明色素が、特開昭57-42775号公報や、特開平2-80470号公報に記載されているような、5員複素環カップラーを用いて合成した色素に比し優れた性能を示す理由、すなわち、本発明色素が彩度と耐光性と耐オゾン性の三つの特性をいずれも高い水準で発揮する機構は定かではない。

一般に金属錯体色素は印字メディア上で分子凝集性が高くなり、堅牢性は向上するものの、彩度は低下する傾向があるが、本発明色素では、その必須構成成分である、複素原子からの配位結合と、上記6員複素環構造とが、金属近傍に存在することで、上記分子間凝集が適度な強さで起こり、彩度と耐光及び耐オゾンの両堅牢性を満たすものと考えられる。また、特開平11-293168号公報には、炭素芳香環化合物をアゾ成分とし、6員複素環化合物をカップラーに用いた金属錯体色素が記載されているが、後述の比較例1で示すように炭素芳香環をアゾ成分として用いる色素は、耐オゾン性において著しく劣っており、この事からも、本発明色素におけるアゾ成分の複素原子と金属との結合が耐オゾン性の向上に何等かの寄与しているものと推察される。

本発明の水溶性錯体色素を記録液（以下、インクと称することもある）に使用するにあたり、色素は遊離酸型のまま使用してもよいが製造時、塩型で得られた場合はそのまま使用してもよいし、所望の塩型に変換してもよい。塩型の交換方法としては、公知の方法を任意に用いることができる。例えば、以下の方法が挙げられる。

1) 塩型で得られた色素の水溶液に塩酸等の強酸を添加し、色素を遊離酸の形で酸析せしめたのち、所望の対イオンを有するアルカリ溶液（例えば水酸化リチウム水溶液）で色素酸性基を中和し塩交換する方法。

2) 塩型で得られた色素の水溶液に、所望の対イオンを有する大過剰の中性塩（例えば、塩化リチウム）を添加し、塩析ケーキの形で塩交換を行う方法。

3) 塩型で得られた色素の水溶液を、強酸性陽イオン交換樹脂で処理し、色素を遊離酸の形で酸析せしめたのち、所望の対イオンを有するアルカリ溶液（例えば水酸化リチウム水溶液）で色素酸性基を中和し塩交換する方法。

4) 予め所望の対イオンを有するアルカリ溶液（例えば水酸化リチウム水溶液）で処理した

強酸性陽イオン交換樹脂に、塩型で得られた色素の水溶液を作用させ、塩交換を行う方法。

また、本発明の記録液で使用される色素は、酸基の一部が塩型のものであってもよく、塩型の色素と遊離酸型の色素が混在していてもよい。ここで、酸性基が遊離酸型をとるか、塩型をとるかは、色素の pK_a とインクの pH に依存する。通常、スルホ基が塩型を取り、カルボキシル基もより多く塩型になっている方が、インクの目詰まりしにくさの点では好ましい。他方、カルボキシル基が酸型をとっている色素は、耐水性や耐滲み性を重視する場合に好ましく使用される。上記の塩型の例として Na 、 Li 、 K 等のアルカリ金属の塩、アルキル基もしくはヒドロキシアルキル基で置換されていてもよいアンモニウム塩、又は有機アミンの塩が挙げられる。有機アミンの例として、低級アルキルアミン、ヒドロキシ置換低級アルキルアミン、カルボキシ置換低級アルキルアミン及び炭素数 2～4 のアルキレンイミン単位を 2～10 個有するポリアミン等が挙げられる。これらの塩型の場合、その種類は 1 種類に限られず複数種混在していてもよい。

酸基の対イオンの種類は、そのインクにおける重視すべき特性に応じ、自由に選択される。一般に、色素の合成の中間体や試薬に Na を含むものが多いので、通常水溶性色素は一般に Na 塩の形で得られるが、耐水性を重視する場合は NH_4 塩に変換されることが多く、また色素の溶解性を高めインクの目詰まり性をより高いレベルに維持する必要があるときなどは、 Li 塩や、トリエタノールアミンに代表されるアルカノールアミン塩の形に変換されることもある。

更に、本発明で使用する色素の構造において、その 1 分子中に酸基が複数個含まれる場合は、その複数の酸基は塩型あるいは酸型であり互いに異なるものであってもよい。上記色素のうち、さらに好ましい具体例として表 3-1～3-4 に記載のものが挙げられる。

表 3-1

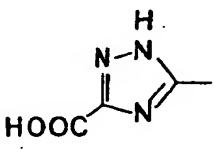
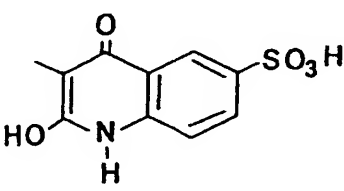
一般式 (1) 中	No	金属	金属/リガント比	対イオン
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> A'  </div> <div style="text-align: center;"> X'  </div> </div>	1	Ni	1 / 1	Na
	2	Ni	1 / 1.5	Na
	3	Ni	1 / 2	Na
	4	Ni	1 / 2	Li
	5	Ni	1 / 1	NH ₄
	6	Cu	1 / 1	Na
	7	Cu	1 / 1.5	Na
	8	Cu	1 / 2	Na

表 3-2

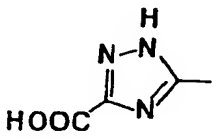
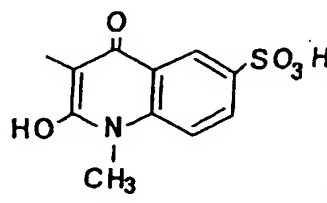
一般式(1)中		No	金属	金属/カチオン比	対イオン
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> A'  </div> <div style="text-align: center;"> X'  </div> </div>		9	Ni	1/1	Na
		10	Ni	1/1	NH ₄
		11	Ni	1/1.1	Li
		12	Ni	1/2	Na
		13	Ni	1/2	Li
		14	Fe	1/1.1	Li
		15	Cu	1/1	Na
		16	Cu	1/2	Na

表 3-3

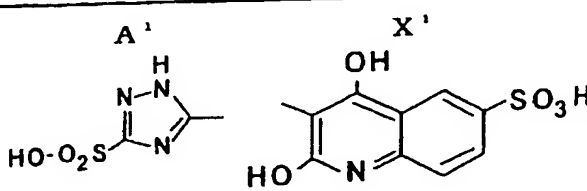
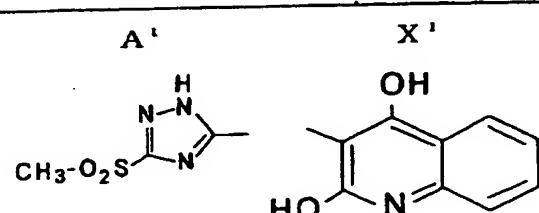
一般式 (1) 中	No	金属	金属/リガント比	対イオン
	17	N i	1 / 1	NH ₄ ⁺
	18	N i	1 / 2	L i
	19	N i	1 / 1.25	L i
	20	F e	1 / 1.25	L i

表 3-4

一般式 (1) 中	No	金属	金属/リガント比
	21	N i	1 / 1
	22	N i	1 / 2
	23	C u	1 / 1
	24	C u	1 / 2

本発明の水溶性錯体色素は、記録液の色材として記録液に用いられた際、イエローからオレンジの色調を与えるものである。すなわち、色素の最大吸収波長 (λ_{\max}) が 380 ~ 500 nm に相当するイエローからオレンジの色調を与える。しかし、ジアゾ成分の置換基に電子吸引性のものを選び、あるいはカップリング成分の電子供与性を増す等の化学修飾により、実施例同様の良好な堅牢性を保ちつつ、マゼンタやバイオレット或いはシアンといった、多岐に渡る鮮明な色素が合成されることが期待される。

2. 記録液

本発明の水溶性錯体色素は、任意の濃度で用いられる。記録液中の全色素濃度は、通常、記録液全量に対して 0.1 ~ 10 重量% 程度であり、好ましくは 0.5 ~ 7 重量% 程度、さらに

好ましくは2～5重量%程度である。また、本発明の水溶性錯体色素とそれ以外の色素とを併用して記録液を調製しても良い。

本発明の水溶性錯体色素を含むインクは、通常のインクジェット記録方法に使用されるインクの調製方法に従って製造される。

インクに用いられる水性媒体としては、水も使用できるが、水溶性有機溶剤を含有する水が好ましく用いられる。水溶性有機溶剤としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール（重量平均分子量約190～400）、グリセリン等の多価アルコール類；2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン等の複素環類；チオジエタノール；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；エチレングリコールモノアリルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類；スルホラン等のスルホン類；エチルアルコール、イソプロパノール等のアルコール類が挙げられる。これらの水溶性有機溶剤は、通常記録液の全量に対して1～50重量%の範囲で使用される。一方、水は記録液の全量に対して45～95重量%の範囲で使用される。

本発明の記録液には、本発明の金属キレート色素以外の色素、その他の添加剤を含有していても良い。

また、本発明の記録液に、その全量に対して0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%程度の、尿素、チオ尿素、ピウレット、及びセミカルバジドから選ばれる化合物を添加したり、0.001～5重量%程度の界面活性剤を添加することによって、印字後の速乾性及び印字品位をより一層改良することができる。

本発明の記録液のpH値は、通常2以上であり、好ましくは4以上、更に好ましくは6.5以上であり、7以上が最も好ましい。また、pH値の上限は通常12以下、好ましくは11以下、更に好ましくは9.5以下である。特に、アゾ系化合物の金属キレートが安定に形成されるためには、中性からわずかにアルカリ性であることが好ましい。

記録液のpHがこの範囲を超えて低すぎる、即ち2未満の場合は、色素のアゾ金属キレート化合物の溶解安定性が低下し、色素が保存中に析出したり、金属キレートがはずれて変色を生じやすい。記録液のpHが12を超える場合は、記録液中でアルコール系有機溶剤と金属キレートとでアルコラートを生成し、インク性能の劣化を誘発する可能性がある。また、本発明の記録液は人体に触れる可能性が高いため、安全性の面からも高pHを避けて調製するのが望ましい。

記録液のpHは、pH調整剤を用いて調整することができ、この場合、pH調整剤としては、調合される記録液に悪影響を及ぼすことなくpHを所定範囲に制御できるものであれば、任意の物質を使用することができる。具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化アンモニウム等の水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸リチウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二ナトリウム等のアルカリ金属無機酸塩；酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム、シュウ酸ナトリウム、シュウ酸カリウム、シュウ酸リチウム、ホウ酸ナトリウ

ム、四ホウ酸ナトリウム、フタル酸水素カリウム、酒石酸水素カリウム等のアルカリ金属有機酸塩；アンモニア；メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン塩酸塩、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン、プロパノールアミン等のアミン類；4-モルホリンエタンスルホン酸、4-モルホリンプロパンスルホン酸等が好ましく用いられる。

これらの中でも緩衝作用を示す緩衝剤がより好ましい。緩衝剤としては、弱酸とその塩、あるいは弱塩基とその塩の組合せ（混合）が挙げられ、具体的には酢酸ナトリウム、酢酸リチウム、リン酸ナトリウム、リン酸リチウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二ナトリウム、ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン塩酸塩、4-モルホリンエタンスルホン酸、4-モルホリンプロパンスルホン酸等が挙げられ、好ましくは、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン塩酸塩、4-モルホリンエタンスルホン酸、4-モルホリンプロパンスルホン酸である。

緩衝剤は、記録液の全重量に対し、通常0.01～3重量%、好ましくは0.1～1重量%、更に好ましくは0.1～0.5重量%の濃度で使用される。

また、緩衝液を用いて記録液のpH調整を行っても良く、この場合、緩衝液としては、一般には水素イオンの混入によるpHの低下を防止する目的で種々用いられているもの、例えば、以下のような組合せ等で各々を適量混合した系が挙げられ、これらの中から適宜選択して使用することができる。

フタル酸水素カリウムと水酸化ナトリウムの組合せ、
リン酸二水素カリウムと水酸化ナトリウムの組合せ、
ホウ酸及び塩化カリウムと水酸化ナトリウムの組合せ、
グリシン及び塩化ナトリウムと塩酸の組合せ、
グリシン及び塩化ナトリウムと水酸化ナトリウムの組合せ、
クエン酸ナトリウムと塩酸の組合せ、
クエン酸ナトリウムと水酸化ナトリウムの組合せ、
四ホウ酸ナトリウム（ホウ砂）と塩酸の組合せ、
四ホウ酸ナトリウム（ホウ砂）と水酸化ナトリウムの組合せ、
リン酸二水素カリウムとリン酸水素二ナトリウムの組合せ、
クエン酸二水素カリウムと水酸化ナトリウムの組合せ、
コハク酸と四ホウ酸ナトリウムの組合せ、
クエン酸二水素カリウムと四ホウ酸ナトリウムの組合せ、
リン酸二水素カリウムと四ホウ酸ナトリウムの組合せ、
四ホウ酸ナトリウムと炭酸ナトリウムの組合せ、
塩酸と炭酸ナトリウムの組合せ、
酒石酸と酒石酸ナトリウムの組合せ、
乳酸と乳酸ナトリウムの組合せ、
酢酸と酢酸ナトリウムの組合せ、
塩化アンモニウムとアンモニアの組合せ、
ジエチルバルビツル酸ナトリウム及び酢酸ナトリウムと塩酸の組合せ、
ジエチルバルビツル酸ナトリウムと塩酸の組合せ、

N, N-ジエチルグリシナトリウム塩と塩酸の組合せ、
リン酸水素二ナトリウムとクエン酸の組合せ、
クエン酸、リン酸二水素カリウム、ホウ酸及びジエチルバルビツル酸とリン酸三ナトリウムの組合せ、

ホウ酸及びクエン酸とリン酸三ナトリウムの組合せ、

2, 4, 6-トリメチルピリジンと塩酸の組合せ、

トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタンと塩酸の組合せ、

2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオールと塩酸の組合せ、

3-[4-(2-ヒドロキシエチル)-1-ピペラジニル]-1-プロパンスルホン酸、水酸化ナトリウム及び塩化ナトリウムの組合せ、

クエン酸、リン酸二水素カリウム、四ホウ酸ナトリウム、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン及び塩化カリウムと水酸化ナトリウムの組合せ。

これらのうち、好ましいのは以下の組合わせである。

リン酸二水素カリウムと水酸化ナトリウムの組合せ、

ホウ酸及び塩化カリウムと水酸化ナトリウムの組合せ、

四ホウ酸ナトリウム(ホウ砂)と塩酸の組合せ、

四ホウ酸ナトリウム(ホウ砂)と水酸化ナトリウムの組合せ、

リン酸二水素カリウムとリン酸水素二ナトリウムの組合せ、

リン酸二水素カリウムと四ホウ酸ナトリウムの組合せ、

塩化アンモニウムとアンモニアの組合せ、

トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタンと塩酸の組合せ。

なかでも、特に、四ホウ酸ナトリウム(ホウ砂)と水酸化ナトリウムの組合せ、又はトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタンと塩酸の組合せが好ましい。

緩衝液は、記録液の全重量に対し、通常0.1~40重量%、好ましくは0.5~30重量%、更に好ましくは1~25重量%の濃度で使用される。

本発明の水性記録液(インク)を用いて、インクジェット記録を行う方法は、特に制限はなく、通常行われている方法を用いることが出来る。具体的には、オンデマンド方式として、電気-熱変換方式(例えば、サーマルインクジェット型、バブルジェット型等)、電気-機械変換方式(例えば、シングルキャビティー型、ダブルキャビティー型、ペンダー型、ピストン型、シェアーモード型、シェアードウォール型等)、その他静電吸引方式、放電方式等が挙げられる。

また、本発明の金属キレート色素を用いて記録を行うに当たっては、上述のような金属キレート色素含有記録液を用いて、記録を行っても良いが、上述のアゾ化合物含有液と上述の金属塩含有液とを別々に噴射し紙面上で上述の金属キレート色素を形成させ記録を行う方法や、金属イオンを表面に有する紙面上に上述のアゾ化合物含有液を噴射し、紙面上で上述の金属キレート色素を形成させ記録を行う方法も行うことができる。

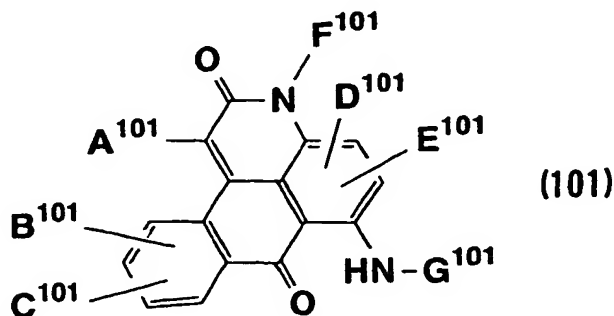
3. インクセット

本発明のインクセットは、本発明の記録液をイエローインクとして用い、マゼンタインク及びシアンインクといった3原色を組み合わせたもの、並びに、さらに必要に応じてブラックイ

ンクを組み合わせたものである。

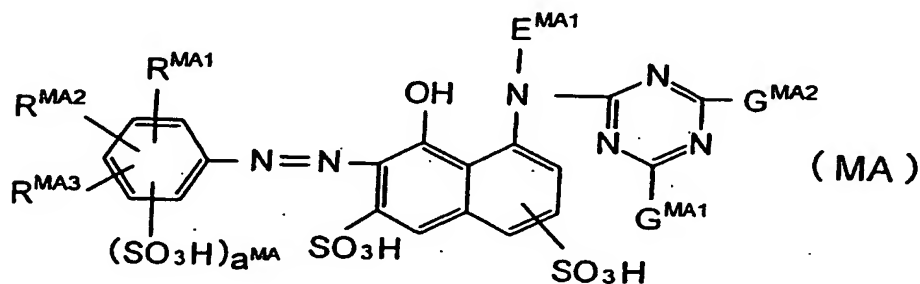
(マゼンタインク)

上記マゼンタインクとしては、水性媒体中にC. I (カラーインデックス) アシッドレッド 1, 8, 14, 18, 26, 32, 35, 37, 42, 49, 50, 51, 52, 57, 62, 73, 80, 82, 83, 87, 91, 92, 93, 94, 95, 98, 106, 111, 114, 118, 119, 119:1, 122, 127, 128, 131, 143, 143:1, 151, 154, 158, 161, 186, 212, 217, 218, 228, 249, 251, 252, 254, 257, 260, 261, 263, 265, 266, 274, 276, 277, 289, 299, 301, 303, 305, 318, 328, 336, 337, 341, 355, 361, 366, 396, 397; ダイレクトレッド 2, 4, 6, 9, 23, 26, 31, 39, 54, 55, 57, 62, 63, 64, 65, 68, 72, 75, 76, 79, 80, 81, 83, 83:1, 84, 89, 92, 95, 99, 111, 141, 173, 180, 184, 207, 211, 212, 214, 218, 221, 223, 224, 225, 226, 227, 232, 233, 240, 241, 242, 243, 247; リアクティブレッド 3, 13, 17, 19, 21, 22, 23, 24, 29, 35, 37, 40, 41, 43, 45, 49, 55, 180; ベイシックレッド 12, 13, 14, 15, 18, 22, 23, 24, 25, 27, 28, 35, 37, 39, 40, 48; アシッドバイオレット 5, 34, 43, 47, 48, 90, 103, 126; ダイレクトバイオレット 7, 9, 47, 48, 51, 66, 90, 93, 94, 95, 98, 100, 101; リアクティブバイオレット 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 16, 17, 22, 23, 24, 26, 27, 33, 34; ベイシックバイオレット 1, 2, 3, 7, 10, 15, 16, 20, 21, 25, 27, 28, 35, 37, 39, 40, 48等の公知のマゼンタ色素を任意に含有しているものが挙げられるが、好ましくはC. I. ピグメントレッド-5, -7, -12, -112, -81, -122, -123, 146, -147, -168, -173, -202, -206, -207, -209等に代表されるようなキナクリドン系顔料、キサントン系顔料、ペリレン系顔料、アントラントロン系顔料及びモノアゾ系顔料; アゾ化合物と金属原子とから形成される水溶性アゾ金属キレート化合物; 下記一般式(101)で表されるアントラピリドン系水溶性化合物; 及び、下記一般式(MA)～(MH)で表される水溶性アゾ化合物から選ばれるマゼンタ色素が挙げられる。



(式中、A¹⁰¹～E¹⁰¹は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、スルホ基、ホスホノ基、置換されていても良い

アルキル基、置換されていても良いアルケニル基、置換されていても良いアリール基、置換されていても良いアルコキシ基、置換されていても良いアルケニルオキシ基、置換されていても良いアリールオキシ基、アシル基、アシルオキシ基、置換されていても良いカルバモイル基、カルボン酸エステル基、置換されていても良いアミノ基、置換されていても良いアルキルチオ基、置換されていても良いアルケニルチオ基、置換されていても良いアリールチオ基、置換されていても良いアルキルスルフィニル基、置換されていても良いアリールスルフィニル基、置換されていても良いアルキルスルホニル基、置換されていても良いアリールスルホニル基、スルホン酸エステル基又はチオシアナト基を示し、 F^{101} 及び G^{101} は、それぞれ独立して、水素原子；置換されていても良いアルキル基；置換されていても良いアルケニル基；置換されていても良いアリール基；アシル基；カルボン酸エステル基；置換されていても良いアルキルスルホニル基；置換されていても良いアリールスルホニル基；スルホン酸エステル基；又は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、置換されていても良いアルキルアミノ基、置換されていても良いアルケニルアミノ基、置換されていても良いアリールアミノ基、置換されていても良いアルコキシ基、置換されていても良いアルケニルオキシ基、置換されていても良いアリールオキシ基、置換されていても良いアルキルチオ基、置換されていても良いアルケニルチオ基及びアリールチオ基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良いトリアジニル基を示す。)

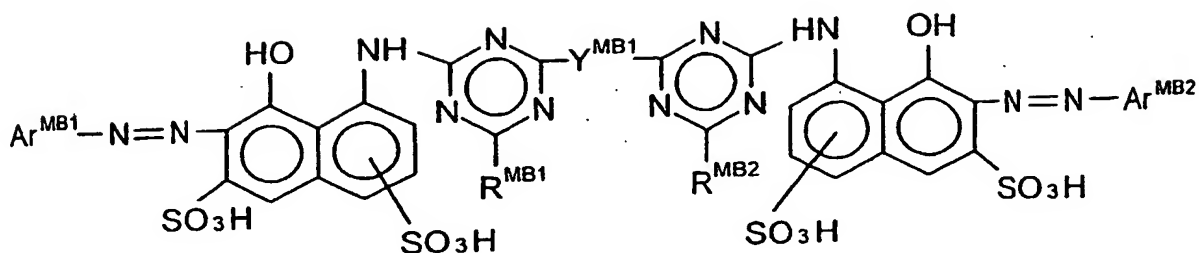


(式中、 R^{MA1} 、 R^{MA2} 及び R^{MA3} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、ニトロ基、置換基を有していても良い炭素数1～9のアルキル基、炭素数1～9のアルコキシ基、置換基を有していても良いカルバモイル基、置換基を有していても良いスルファモイル基、置換基を有していても良いアミノ基、スルホン酸エステル基、炭素数1～9のアルキルスルホニル基、炭素数6～15のアリールスルホニル基、又は、カルボン酸エステル基を表す。

a^{MA} は0、1又は2を表す。

E^{MA1} は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す

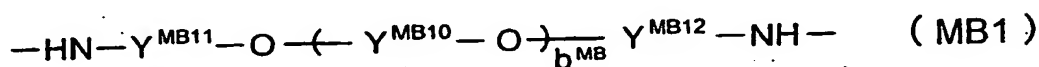
G^{MA1} 及び G^{MA2} はそれぞれ独立して、ハロゲン原子、 $NR^{MA4}R^{MA5}$ 又は OR^{MA6} で表される基であり、 R^{MA4} 、 R^{MA5} 及び R^{MA6} 、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、アラルキル基、芳香族炭化水素環基又は複素環基を表し、これらのうち水素原子以外は置換基を有していても良い。)



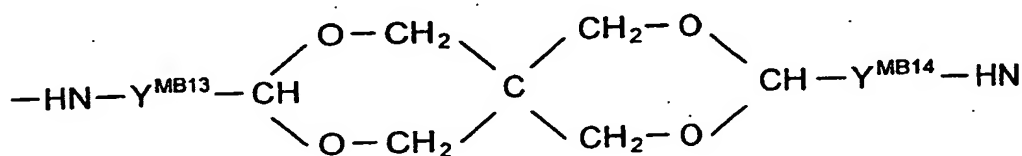
(MB)

(式中、 R^{MB1} 及び R^{MB2} は、 $-OR^{Mb1}$ 、 $-NR^{Mb2}R^{Mb3}$ 又は塩素原子を表し、 R^{Mb1} 、 R^{Mb2} 及び R^{Mb3} は、水素原子、炭素数1～8の直鎖又は分岐鎖アルキル基、炭素数2～3のアルケニル基、アリール基、アラルキル基、シクロアルキル基、又は含窒素複素環基を表し、これらのうち水素原子以外の基は更に置換基を有していても良く、また R^{Mb2} 及び R^{Mb3} は結合される窒素原子と共に5員環又は6員環を形成していても良い。

Y^{MB1} は下記一般式(MB1)～(MB4)で表される基及び下記構造式(MB5)～(MB8)で表される基から選ばれる二価の結合基を示す。

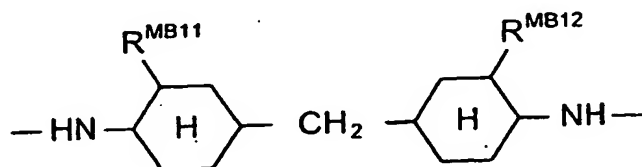


(式中、 Y^{MB11} 及び Y^{MB12} はそれぞれ独立に炭素数1～8の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を表し、 Y^{MB10} は炭素数1～12の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を表し、 b^{MB} は0～20の整数を表す。)



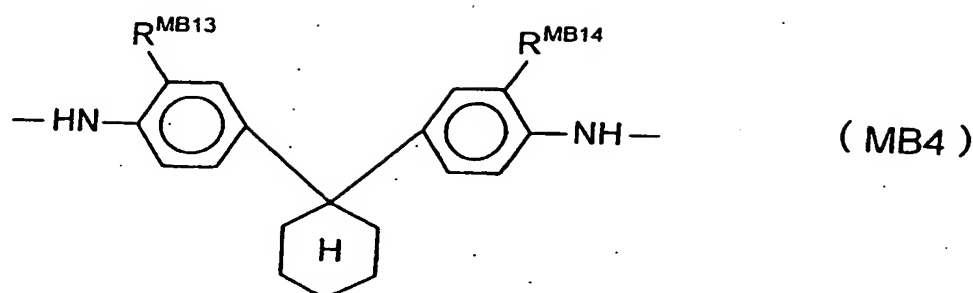
(MB2)

(式中、 Y^{MB13} 及び Y^{MB14} はそれぞれ独立に炭素数1～8の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を表す。)

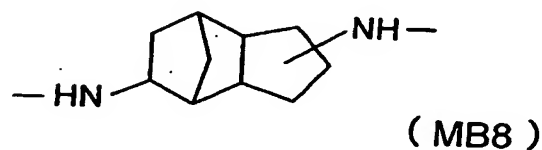
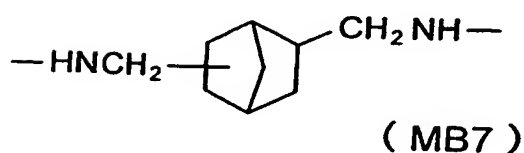
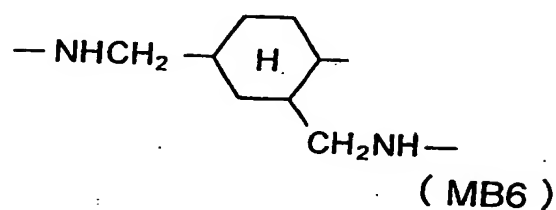
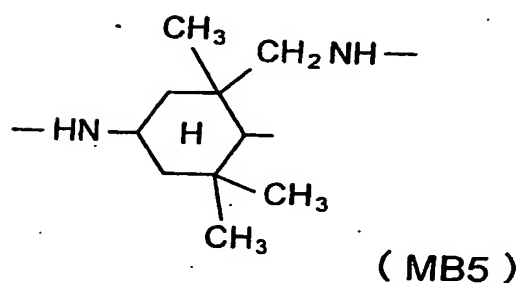


(MB3)

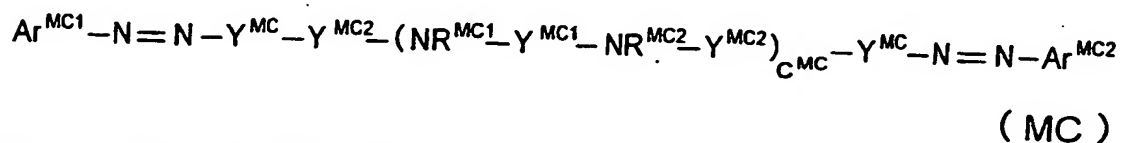
(式中、 R^{MB11} 及び R^{MB12} は水素原子又はメチル基を表す。)



(式中、 R^{MB13} 及び R^{MB14} はそれぞれ独立に水素原子、メチル基又はメトキシ基を表す。)



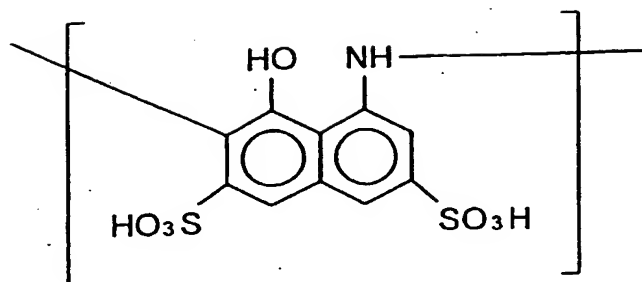
Ar^{MB1} 及び Ar^{MB2} は、それぞれ独立に、置換基を有していても良いフェニル基又は置換基を有していても良いナフチル基を表す。)



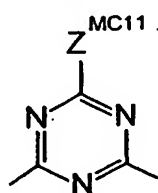
(式中、 Ar^{MC1} 、 Ar^{MC2} はそれぞれ独立に置換基を有していても良いアリール基を表し、 Ar^{MC1} 、 Ar^{MC2} の少なくとも一つは置換基として $-COOH$ 及び $-COSH$ から選ばれた置換基を少なくとも一つ有する。)

R^{MC1} 及び R^{MC2} はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有していても良いアルキル基又は置換基を有していても良いアルケニル基を表す。

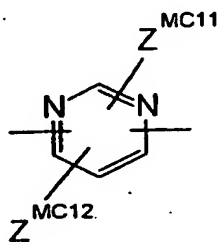
Y^{MC} は下記の基を表す。



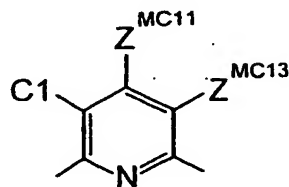
Y^{MC1} は2価の有機結合基を表し、 c^{MC} は0又は1であり、 Y^{MC2} はカルボニル基又は下記の式①～③で表される基を表す。



①

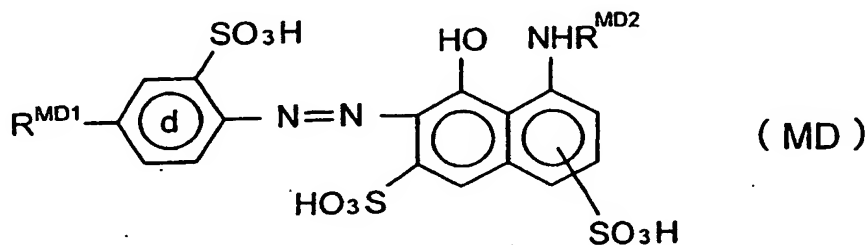


②



③

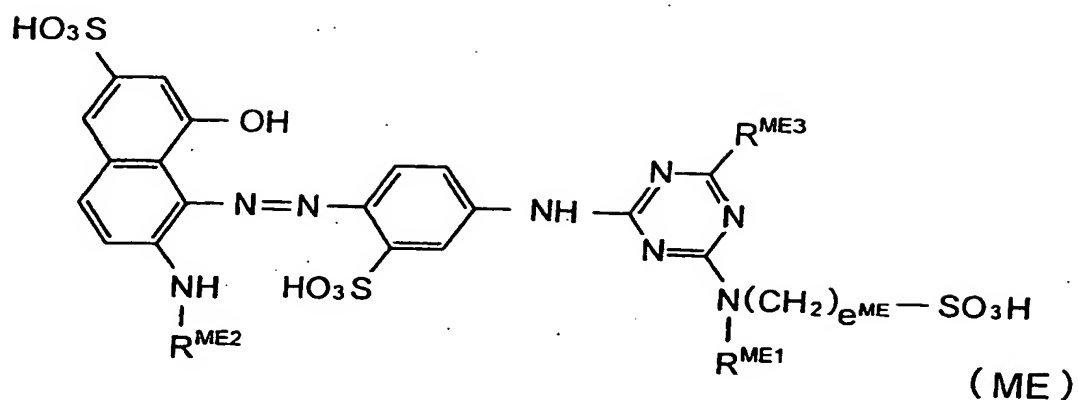
(式中、 Z^{MC11} は $NR^{MC21}R^{MC22}$ 、 SR^{MC23} 又は OR^{MC23} を表し、 Z^{MC12} は水素原子、塩素原子又は Z^{MC11} で表される基を表し、 Z^{MC13} は塩素原子又はシアノ基を表す。 R^{MC21} 、 R^{MC22} 及び R^{MC23} はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有していても良いアルケニル基、置換基を有していても良いアリール基、又は置換基を有していても良いアラルキル基を表すが、 R^{MC21} 、 R^{MC22} は結合された窒素原子と共に5員環又は6員環を形成していても良い。))



(MD)

(式中、 R^{MD1} は水素原子、メチル基、メトキシ基、アセチルアミノ基又はニトロ基を表すが、ベンゼン環dの3位の炭素原子と共にベンゼン環を形成していても良い。

R^{MD2} はアセチル基、ベンゾイル基、パラトルエンスルホン基又は4-クロル-6-ヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル基を表す。)

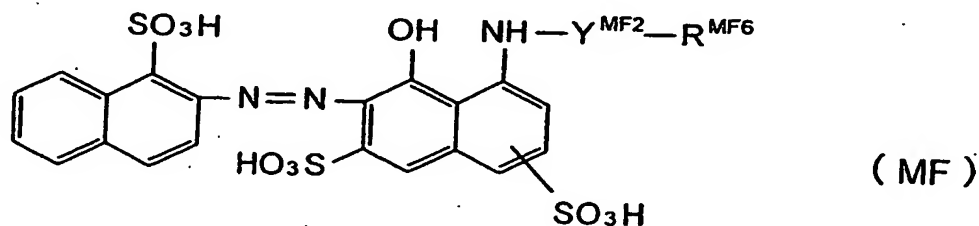


(式中、 R^{ME1} は水素原子又は炭素数1～6の脂肪族基を表す。

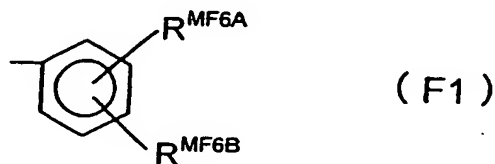
R^{ME2} は水素原子；シアノ基、 $COOR^{Me}$ 基 (R^{Me} は水素原子、金属原子、又は置換基を有していても良いアンモニウム基を表す。)、水酸基、 $COOCH_3$ 基及び $COOCH_2CH_3$ 基からなる群より選ばれる置換基を有していても良い炭素数1～6のアルキル基；又は、メチル基で置換基を有していても良いアリール基を表す。

e^{ME} は2～4の整数を表す。

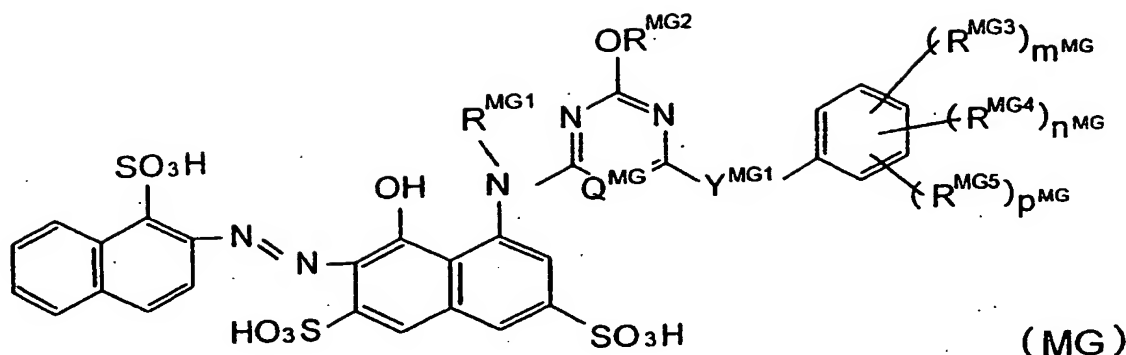
R^{ME3} は置換基を有していても良いアミノ基、アルキルチオ基、水酸基又はアルコキシ基を表す。)



(式中、 Y^{MF2} はカルボニル基又はスルホニル基を示し、 R^{MF6} は炭素数1～18の脂肪族炭化水素基、又は下記(F1)式で表される基である。



(式中、 R^{MF6A} は水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～4の低級アルキル基又は炭素数1～4の低級アルコキシ基を表し、 R^{MF6B} は水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基又は炭素数1～4の低級アルキル基を表す。))



(式中、 Q^{MG1} はN、C-CI、C-CN又はC-NO₂を表し、 R^{MG1} は水素原子又は置換されていても良いアルキル基を表し、 R^{MG2} は水素原子又はアルキル基を表し、

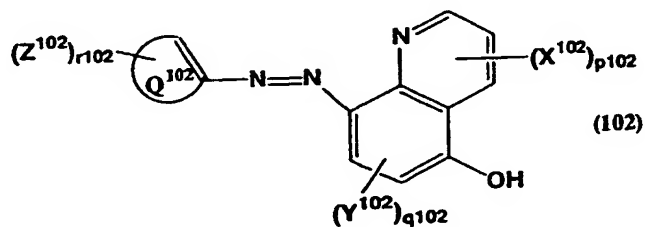
Y^{MG1} は-O-、-S-、又は-NR^{MG6}- (R^{MG6} は水素原子又は置換されていても良いアルキル基を表す。)を表し、

R^{MG3} は-CO₂H又は-SO₃Hを表し、 R^{MG4} は置換されていても良いアミノ基を表し、 R^{MG5} はハロゲン原子、水酸基、チオール基、ニトロ基、シアノ基、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良いアルケニル基、置換されていても良いアルコキシ基、置換されていても良いアリールオキシ基、置換されていても良いカルバモイル基、アシル基又はアシルオキシ基を表す。ここで、 R^{MG3} 、 R^{MG4} 、及び R^{MG5} が複数存在する場合には、それぞれの R^{MG3} 、 R^{MG4} 、及び R^{MG5} は同一でも異なっても良い。

m^{MG} 、 n^{MG} 及び p^{MG} は各々独立に0～3の整数を表し、($m^{MG}+n^{MG}+p^{MG}$)は0～5である。)

上記のうち、本発明のインクセットに用いられるマゼンタ色素として好ましくは、水溶性アゾ金属キレート化合物であり、該化合物のうち好ましい具体例としては、下記一般式(102)～(105)で表されるアゾ化合物と金属原子とから形成されるものが挙げられ、特に好ましくは下記一般式(103)で表されるアゾ化合物と金属原子とから形成されるものである。

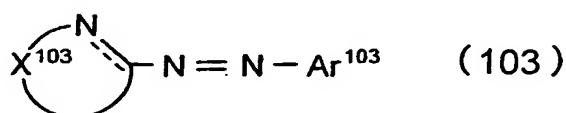
一般式(102)



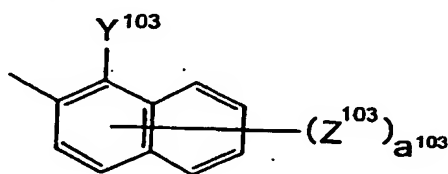
(式中、 X^{102} 、 Y^{102} 及び Z^{102} は、それぞれ独立して、ハロゲン原子；シアノ基；ニトロ

基；水酸基；カルボキシ基；スルホ基；ホスホ基；ウレイド基；置換されていても良い炭素数 1～6 のアルキル基；置換されていても良い炭素数 1～6 のアルコキシ基；置換されていても良い炭素数 6～10 のアリール基；置換されていても良いヘテロアリール基；置換されていても良いアルコキシカルボニル基；置換されていても良いアルキル基、置換されていても良いアリール基、アシル基、アルキルスルホニル基及びアリールスルホニル基からなる群より選ばれる置換基で 1 又は 2 置換されていても良いアミノ基；置換されていても良いアルキル基及び置換されていても良いアリール基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良いカルバモイル基；置換されていても良いアルキル基及び置換されていても良いアリール基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良いスルファモイル基；又は第 4 アンモニウム若しくはホスホニウム基を示し、 Q^{102} は 5 員又は 6 員の複素環を示し、 p^{102} 及び r^{102} はそれぞれ独立して 0～3 の整数を示し、 q^{102} は 0～2 の整数を示す。）

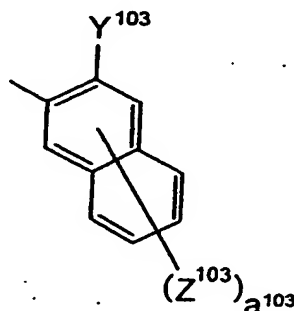
一般式 (103)



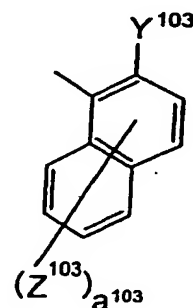
(一般式 (103) は分子内に少なくとも 1 個以上の親水性基を有するアゾ系化合物であり、 X^{103} は少なくとも 1 つの 5～7 員環の複素環を形成するのに必要な複数個の原子を表す。 X^{103} を含む複素環は複素環上に置換基を有していてもよく、複素環上の置換基が縮合して縮合環を形成してもよい。また、 X^{103} を含む縮合複素環はさらに置換されていても良い。 Ar^{103} は下記一般式 (103-1)～(103-3) から選ばれる置換ナフチル基を表す。 Y^{103} はキレート化基を表し、 Z^{103} は互いに異なっても良い任意の置換基を表し、 a^{103} は 0～6 の整数を表す。)



(103-1)

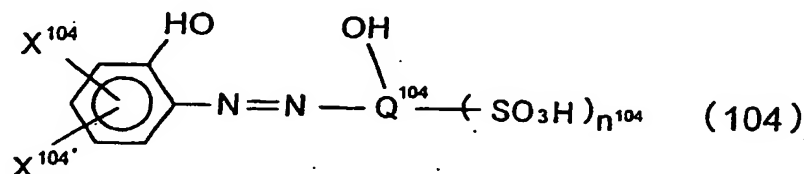


(103-2)



(103-3)

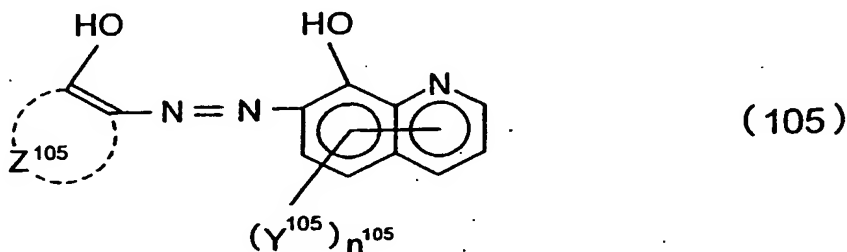
一般式 (104)



(式中、 X^{104} は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシ基、スルホ基、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のアルコキシ基、炭素数 1～4 のアルキルスルホニルアミノ基、炭素数 6～10 のアリールスルホニルアミノ基、炭素数 2～7 のアシルアミノ基、置換もしくは非置換のトリアジニルアミノ基、又は、置換もしくは非置換のスルファモイル基を表わ

し、 X^{104} は水素原子またはスルホ基を表わす。 Q^{104} は水酸基、炭素数 1～4 のアルコキシ基、炭素数 2～7 のアシルアミノ基、置換もしくは非置換のトリアジニルアミノ基及び置換もしくは非置換のカルバモイル基からなる群より選ばれる置換基を有していてもよいフェニル基またはナフチル基を表わし、ここで水酸基はアゾ基が結合している炭素原子に隣接する環構成原子に結合するものである。 n^{104} は 0～3 の整数を表わす。)

一般式 (105)



(式中、 Z^{105} は、少なくとも置換基としてスルホ基を有するベンゼン環又はナフタレン環を表し、 Y^{105} はスルホ基又は置換されたアミノ基を表し、 n^{105} は 0～2 の整数である。)

上記一般式 (102) 中、 X^{102} 、 Y^{102} 及び Z^{102} で表されるウレイド基の好ましい具体例としては、ウレイド基、 n -メチルウレイド基又は 3, 5-ビスカルボキシフェニルウレイド基等の置換されていても良いアルキル基及びアリール基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良いウレイド基が挙げられる。

置換されていても良い炭素数 1～6 のアルキル基の好ましい具体例としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ヒドロキシエチル基、3-(N, N-ジメチルアミノ) プロピル基、スルファトエチル基及びベンジル基等のヒドロキシ基、置換されていても良いアミノ基、スルファト基及びアリール基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良い直鎖又は分岐鎖のアルキル基が挙げられる。

置換されていても良いアルコキシ基及び置換されていても良いアルコキシカルボニル基におけるアルコキシ基の好ましい具体例としては、メトキシ基、イソプロポキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基及びカルボキシメトキシ基等のヒドロキシ基及びカルボキシル基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良いアルコキシ基が挙げられる。

置換されていても良い炭素数 6～10 のアリール基の好ましい具体例としては、フェニル基、ナフチル基、4-クロロフェニル基及び 2-カルボキシフェニル基等のハロゲン原子及びカルボキシル基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良いフェニル基又はナフチル基が挙げられる。

置換されていても良いヘテロアリール基の好ましい具体例としては、ピリジル基、イミダゾリル基又はキノリル基が挙げられる。

置換されていても良いアルキル基、置換されていても良いアリール基、アシル基、アルキル

スルホニル基及びアリールスルホニル基からなる群より選ばれる置換基で1又は2置換されていても良いアミノ基の好ましい具体例としては、メチルアミノ基、N、N-ジメチルアミノ基、カルボキシメチルアミノ基、2, 5-ジスルホアニリノメタンスルホニルアミノ基、p-トルエンスルホニルアミノ基、2-(トリメチルアンモニウム)エタンスルホニルアミノ基、アセトアミド基、カルボキシエチルアセトアミド基又はベンズアミド基が挙げられる。

置換されていても良いアルキル基及び置換されていても良いアリール基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良いカルバモイル基の好ましい具体例としては、N-メチルカルバモイル基、N-メチル-N-(3-スルホフェニル)-カルバモイル基、N-p-(トリメチルアンモニウム)フェニルカルバモイル基又はN、N-ビス(4-カルボキシフェニル)カルバモイル基が挙げられる。

置換されていても良いアルキル基及び置換されていても良いアリール基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良いスルファモイル基の好ましい具体例としては、N-メチルスルファモイル基、N-メチル-N-(3-スルホフェニル)-スルファモイル基、N-p-(トリメチルアンモニウム)フェニルスルファモイル基又はN、N-ビス(4-カルボキシフェニル)スルファモイル基が挙げられる。

第四級アンモニウム基の好ましい具体例としては、トリメチルアンモニウム基及びベンジルジメチルアンモニウム基が挙げられ、ホスホニウム基の好ましい具体例として、トリフェニルホスホニウム基及びトリメチルホスホニウム基が挙げられる。

Q¹⁰²で表される5員又は6員の複素環としては、ピリジン環、ピラジン環、キノリン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環又はピラゾール環が挙げられ、このうち好ましくはピリジン環である。

上記一般式(103)中、X¹⁰³で表される5~7員の複素環としては、イミダゾール環、ピラゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアゾール環、テトラゾール環又はオキサジアゾール環といった5~7員の複素環が挙げられ、これらは複素環上の置換基がさらに縮合して、ベンゾチアゾール環、ベンズオキサゾール環、ベンズイミダゾール環等の縮合環を形成しているものであっても良い。このうち好ましくは異項原子として少なくとも窒素原子を2個以上含有するものであり、より好ましくはイミダゾール環、ピラゾール環、チアジアゾール環又はトリアゾール環であり、さらに好ましくはイミダゾール環又はトリアゾール環であり、特に好ましくはイミダゾール環である。

上記X¹⁰³を含む5~7員の複素環及び縮合複素環は、塩素原子、臭素原子、フッ素原子等のハロゲン原子；水酸基；メルカプト基；ニトロ基；シアノ基；カルボキシル基；スルホン酸基；ホスホノ基；置換されていても良い、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基等の直鎖、分岐鎖若しくは環状のアルキル基；置換されていても良い、ビニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、2-ブテニル基等の直鎖、分岐鎖若しくは環状のアルケニル基；置換されていても良い、フェニル基、ナフチル基等のアリール基；置換されていても良い、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基等のアルコキシ基；置換されていても良い、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等のアリ

ールオキシ基；アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ブチルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ベンジルカルボニル基等のアシル基；アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、イソブチリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアシルオキシ基；置換されていても良いカルバモイル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等の置換されていてもよいアルコキシカルボニル基又はフェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基、メチルフェノキシカルボニル基、メトキシフェノキシカルボニル基、カルボキシフェノキシカルボニル基、スルホキシフェノキシカルボニル基等の置換されていてもよいアリールオキシカルボニル基からなるカルボニル基；置換されていても良いアミノ基；置換されていても良い、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ピニルチオ基、2-プロペニルチオ基、イソプロペニルチオ基等のアルキルチオ基；置換されていても良い、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等のアリールチオ基；置換されていても良い、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、プロピルスルフィニル基、イソプロピルスルフィニル基等のアルキルスルフィニル基；置換されていても良い、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基等のアリールスルフィニル基；置換されていても良い、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基、ブチルスルホニル基等のアルキルスルホニル基；置換されていても良い、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基等のアリールスルホニル基；置換されていてもよいスルファモイル基；メトキシスルホニル基、エトキシスルホニル基、イソプロポキシスルホニル基、ブトキシスルホニル基、ベンジルオキシスルホニル基等のアルコキシカルボニル基、又は、フェノキシスルホニル基、メチルフェノキシスルホニル基等のアリールオキシスルホニル基からなるスルホン酸エステル基；及びチオシアナト基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良い。

上記置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアルコキシ基、アシル基、アシルオキシ基、置換されていてもよいカルバモイル基、カルボン酸エステル基、置換されていてもよいアミノ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、置換されていてもよいアルキルスルフィニル基、置換されていてもよいアルキルスルホニル基、置換されていてもよいスルファモイル基及びスルホン酸エステル基としては、好ましくは炭素数が10以下のものであり、より好ましくは6以下であり、更に好ましくは4以下であり、上記置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアリールオキシ基、置換されていてもよいアリールチオ基、置換されていてもよいアリールスルフィニル基及び置換されていてもよいアリールスルホニル基としては、好ましくは炭素数が15以下のものであり、より好ましくは12以下であり、更に好ましくは8以下である。

上記アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルバモイル基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基及びスルファモイル基の置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、スルホン酸基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、カルバモイル基、カルボン酸エス

テル基、スルホン酸エステル基又はアルキル置換されていても良いアミノ基が挙げられ、このうち、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基が好ましい。

また、上記置換されていてもよいアルキル基のうち好ましくは、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、フェネチル基等のハロゲン原子、カルボキシル基及びアリール基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良いアルキル基である。

上記置換されていても良いアルケニル基のうち好ましくは無置換のものである。

上記置換されていてもよいアリール基のうち好ましくは、フェニル基、ナフチル基、トリル基、メトキシフェニル基、カルボキシフェニル基、スルホキシフェニル基等のアルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基及びスルホン酸基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良いアリール基である。

上記置換されていてもよいアルコキシ基のうち好ましくは無置換のものである。

上記置換されていてもよいアリールオキシ基のうち好ましくは、フェノキシ基、ナフチルオキシ基、トリルオキシ基、メトキシフェノキシ基、カルボキシフェノキシ基、スルホキシフェノキシ基等のアルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基及びスルホン酸基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良いアリールオキシ基である。

上記置換されていてもよいカルバモイル基のうち好ましくは、カルバモイル基、*N*, *N*-ジメチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基、3-スルホニルカルバモイル基等のアルキル基及びアリール基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良いカルバモイル基であり、より好ましくはカルバモイル基である。

上記カルボン酸エステル基のうち好ましくは、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、等のアルコキシカルボニル基、又は、フェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基、メチルフェノキシカルボニル基、メトキシフェノキシカルボニル基、カルボキシフェノキシカルボニル基、スルホキシフェノキシカルボニル基等のアルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基及びスルホン酸基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良いアリールオキシカルボニル基である。

上記置換されていても良いアミノ基のうち好ましくは、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等の、アルキル基又はアシル基で置換されていても良いアミノ基である。

上記置換されていてもよいアルキルチオ基のうち好ましくは無置換のものである。

上記置換されていてもよいアリールチオ基のうち好ましくは、フェニルチオ基、メチルフェニルチオ基、カルボキシフェニルチオ基、メトキシフェニルチオ基等のカルボキシル基、アルキル基及びアルコキシ基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良いアリールチオ基が好ましく、より好ましくは無置換のアリールチオ基である。

上記置換されていてもよいアルキルスルフィニル基のうち好ましくは無置換のものである。

上記置換されていてもよいアリールスルフィニル基のうち好ましくは、フェニルスルフィニル基、メチルフェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基等のアルキル基で置換されていても良いアリールスルフィニル基が挙げられ、より好ましくは無置換のアリールスルフィニ

ル基である。

上記置換されていても良いアルキルスルホニル基のうち好ましくは無置換のものである。

上記置換されていても良いアリールスルホニル基のうち好ましくは、フェニルスルホニル基、メチルベンゼンスルホニル基、メトキシベンゼンスルホニル基等のアルキル基及びアルコキシ基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良いアリールスルホニル基が挙げられ、より好ましくは無置換のアリールスルホニル基である。

上記置換されていても良いスルファモイル基のうち好ましくは、スルファモイル基、N、N-ジメチルスルファモイル基、ヒドロキシエチルアミノスルホニル基、カルボキシエチルアミノスルホニル基、スルホエチルアミノスルホニル基、フェニルスルファモイル基、カルボキシフェニルスルファモイル基、スルホフェニルスルファモイル基、ホスホフェニルスルファモイル基等の置換されていても良いアルキル基及びアリール基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良いスルファモイル基であり、より好ましくは水酸基、カルボキシル基、スルホ基及びホスホ基に代表される親水性基で置換されているアルキル基又は水酸基、カルボキシル基、スルホ基及びホスホ基に代表される親水性基で置換されているフェニル基で置換されていても良いスルファモイル基であり、特に好ましくはカルボキシフェニルスルファモイル基又はスルホフェニルスルファモイル基である。

上記スルホン酸エステル基のうち好ましくは、メトキシスルホニル基、エトキシスルホニル基、プロポキシスルホニル基、イソプロポキシスルホニル基、ブトキシスルホニル基、等のアルコキシスルホニル基、又は、フェノキシスルホニル基、ナフチルオキシスルホニル基、メチルフェノキシスルホニル基、メトキシフェノキシスルホニル基、カルボキシフェノキシスルホニル基、スルホキシフェノキシスルホニル基等のアルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基及びスルホン酸基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良いアリールオキシスルホニル基である。

上記複素環の置換基のうち、好ましくはハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシル基、スルホン酸基、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアリールオキシ基、アシル基、アシルオキシ基、置換されていてもよいカルバモイル基、カルボン酸エステル基、置換されていてもよいアミノ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、置換されていてもよいアリールチオ基、置換されていてもよいアルキルスルホニル基、置換されていてもよいアリールスルホニル基、スルホン酸エステル基又はチオシアナト基であり、より好ましくは水酸基、シアノ基、カルボキシル基、スルホン酸基、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアリールオキシ基、カルボン酸エステル基、置換されていてもよいアルキルチオ基、置換されていてもよいアリールチオ基又はスルホン酸エステル基であり、さらには、シアノ基、カルボキシル基、又は、炭素数10以下、中でも炭素数6以下、さらには炭素数1～5のアルキル基若しくはアルコキシ基が挙げられ、より好ましくはシアノ基、カルボキシル基又はアルキル基である。

このうち、X¹⁰³を含む複素環として好ましくは、特開2002-080765号公報（対応する英文公報：ヨーロッパ特許公開第1241232号明細書）及び特開2003-096323号公報（対応する英文公報：ヨーロッパ特許公開第1270676号明細書）に記載されているのと同様のものが挙げられ、その好ましい具体例としては、表4-1～4-4に示すものが挙げられる。

表 4-1

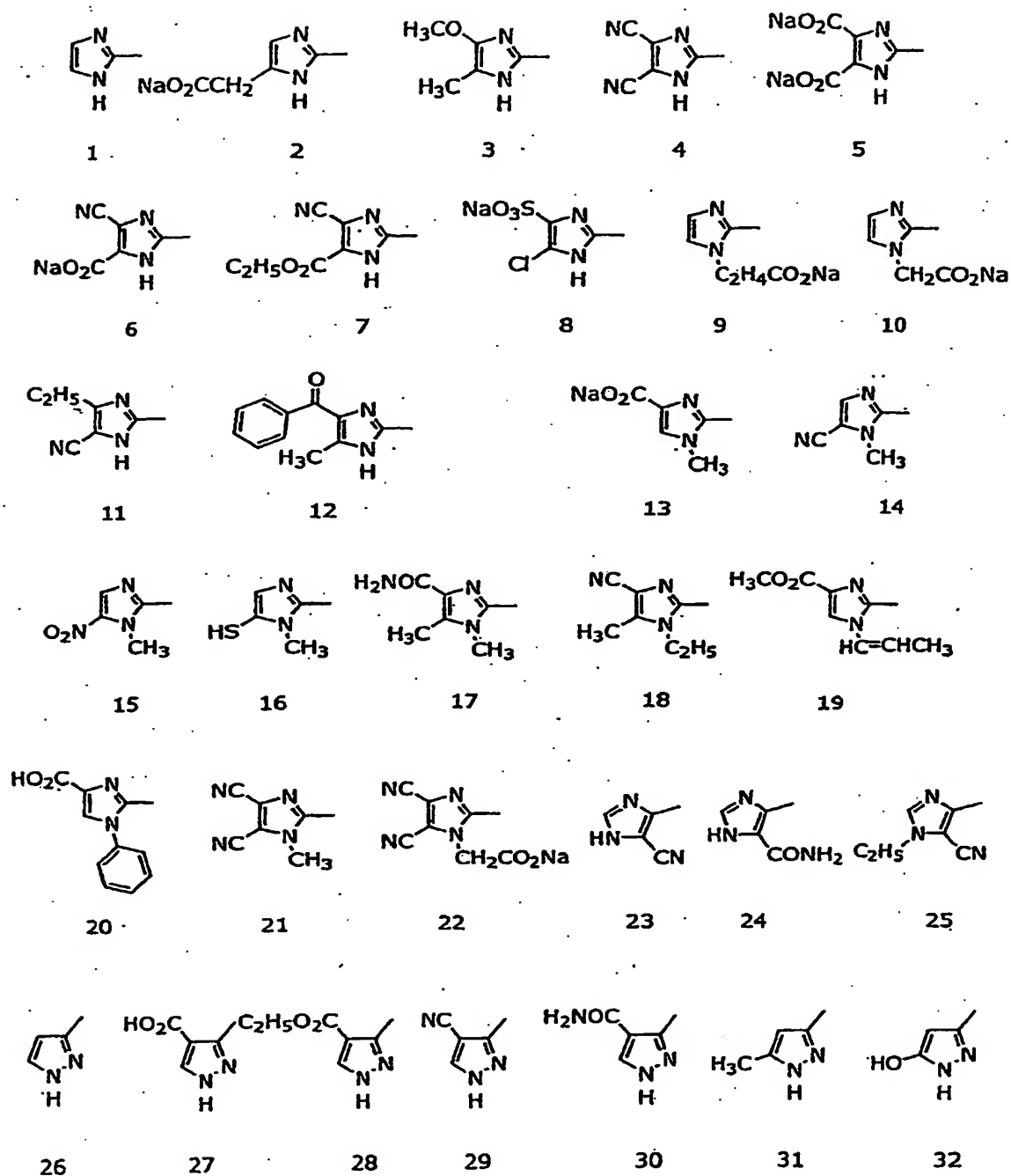


表 4-2

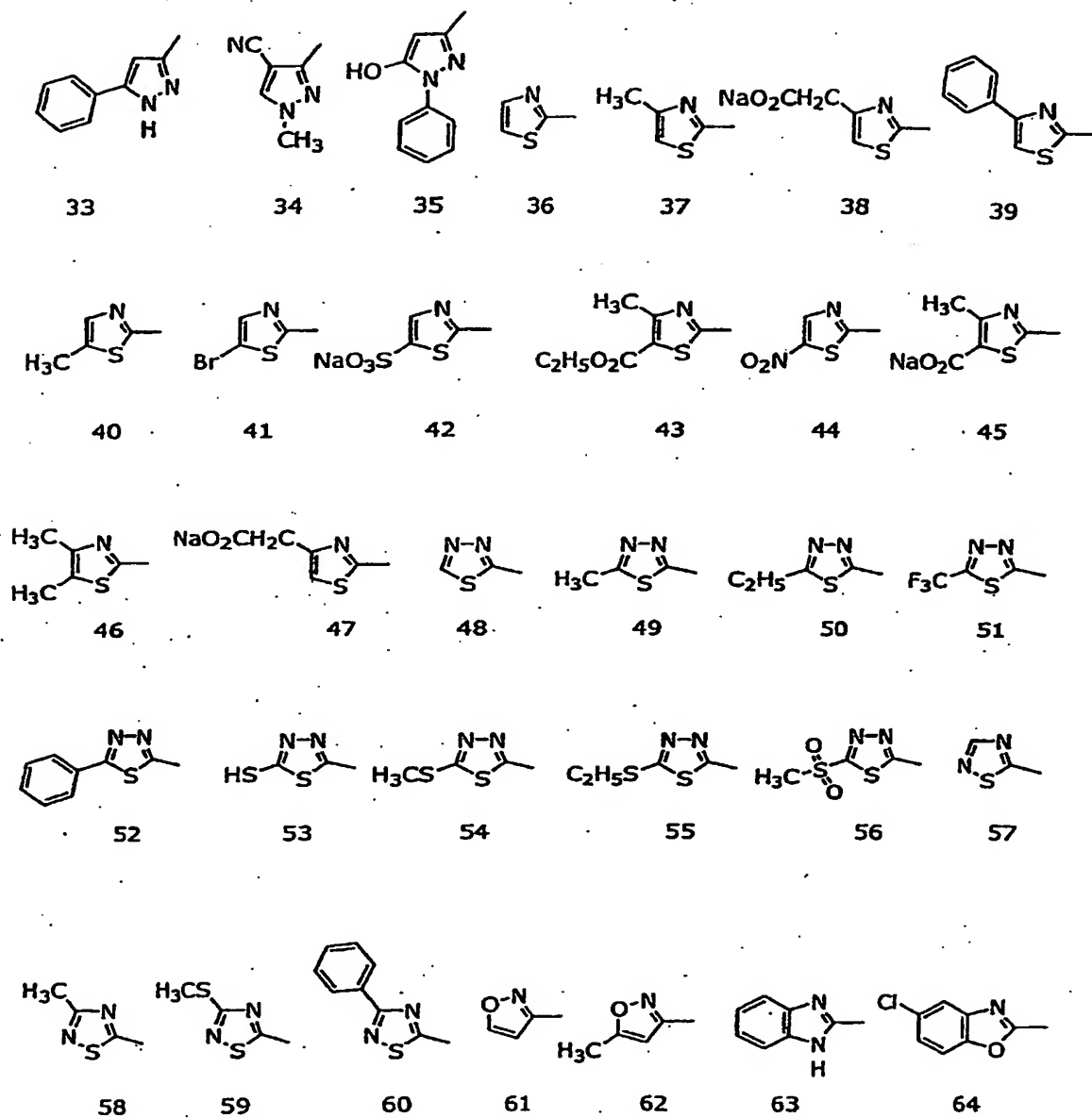


表 4-3

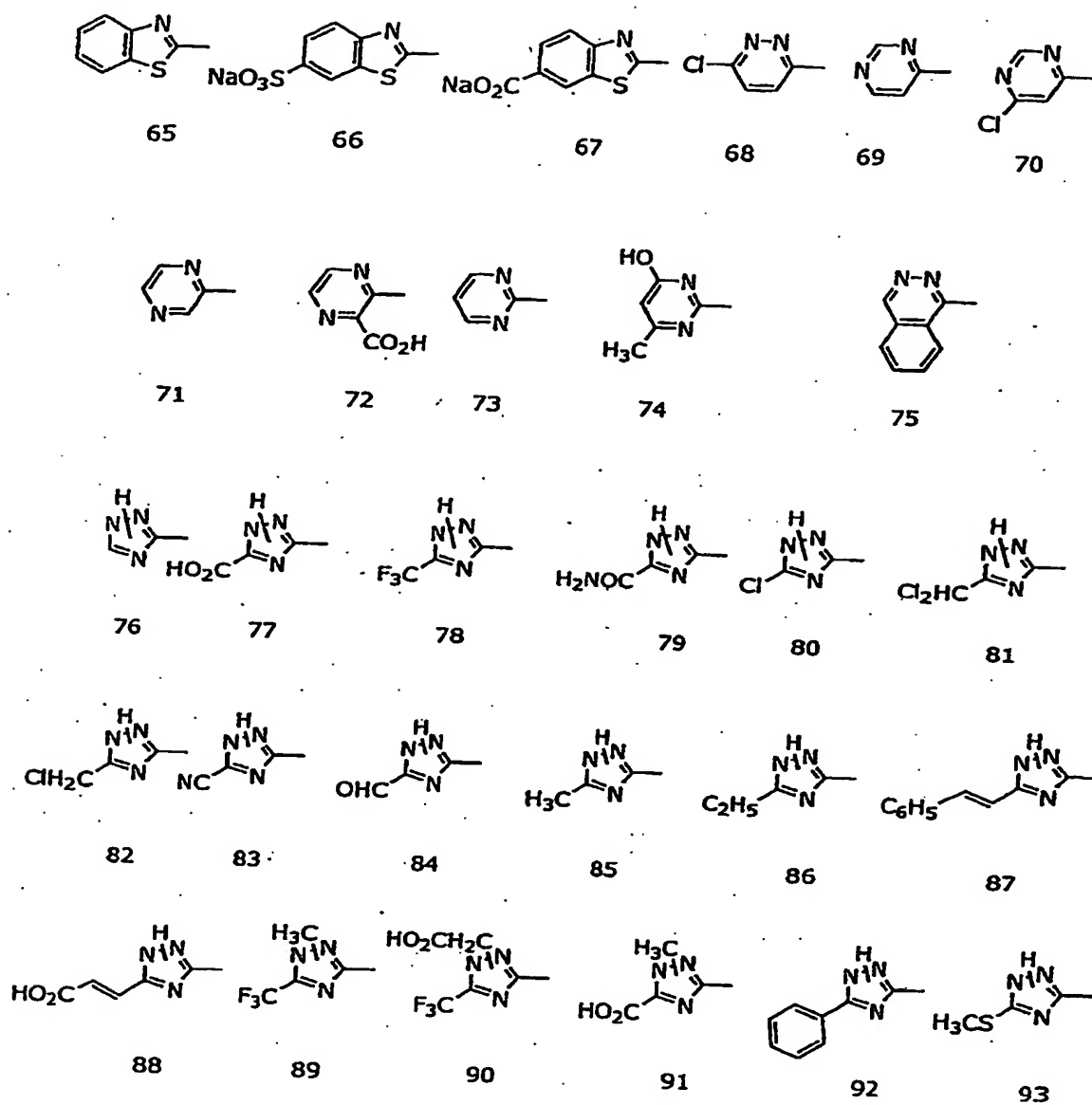
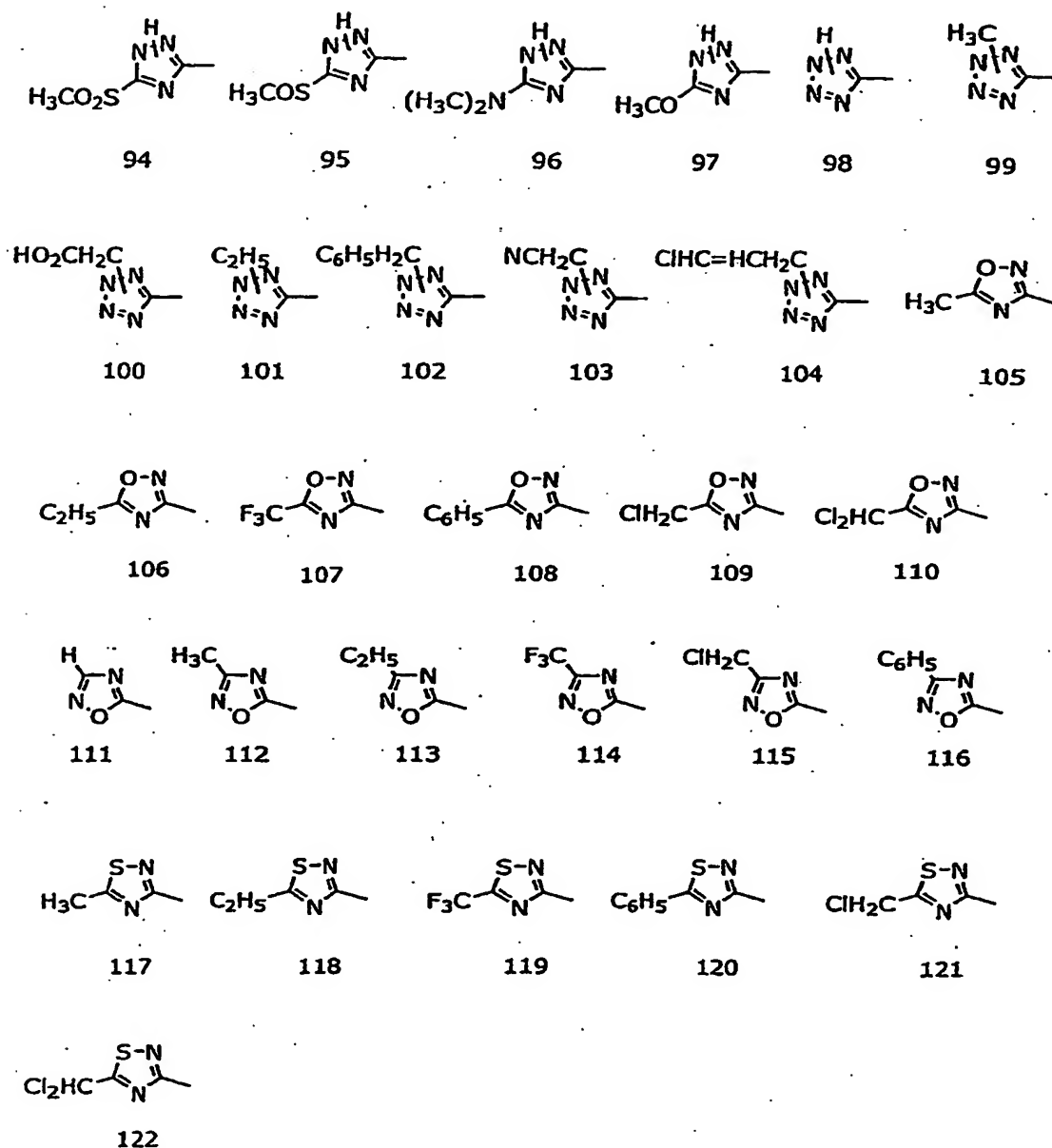


表 4-4



また、上記一般式(103)における Ar^{103} は、上記一般式(103-1)～(103-3)で表される置換ナフチル基である。

ここで、 Y^{103} はキレート化基であり、該キレート化基としては、上記一般式(1)で表される本発明の水溶性錯体色素における置換基 R^1 の説明で配置結合形成可能な基として挙げたのと同様の基が挙げられる。

前記一般式(103-1)～(103-3)における Z^{103} は1価の基であり、上記一般式(103)で表されるアゾ化合物が水溶性色素としての機能を有する限り特に限定されないが、その具体例としては、上記 A^1 の説明の項で複素環の置換基として例示された様な基が挙げられる。

このうち好ましくは、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、スルホン酸基、ホスホノ基、ニトロ基、ウレイド基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアリールオキシ基、置換されていてもよいアシルオキシ基、置換されていてもよいカルバモイル基、カルボン酸エステル基、置換されていてもよいアミノ基、スルファモイル基、置換されていてもよいアルキルスルファモイル基又はアリールスルファモイル基であり、より好ましくはハロゲン原子、カルボキシ基、ニトロ基又はアリールスルファモイル基である。

ここで、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアリールオキシ基；置換されていてもよいアシルオキシ基、置換されていてもよいカルバモイル基、カルボン酸エステル基及び置換されていてもよいアミノ基としては、上記複素環の置換基の説明の項で例示したのと同様の基を挙げることができる。

このうち、上記置換されていてもよいアルコキシ基として好ましくは、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基が挙げられる。

上記置換されていてもよいアリールオキシ基として好ましくはフェノキシ基が挙げられる。

上記置換されていてもよいアシルオキシ基として好ましくは、アセチルオキシ基等の炭素数2～7のアルカノイルオキシ基又はベンゾイルオキシ基が挙げられる。

上記置換されていてもよいカルバモイル基として好ましくは無置換のカルバモイル基が挙げられる。

上記カルボン酸エステル基として好ましくは、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～7のアルコキシカルボニル基、又は、フェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等のアリールオキシカルボニル基が挙げられる。

上記置換されていてもよいアミノ基として好ましくは、アミノ基、メチルアミノ基等の炭素数1～6のアルキルアミノ基；アセチルアミノ基等の炭素数2～7のアルカノイルアミノ基又はベンゾイルアミノ基等のアシルアミノ基；メチルスルホニルアミノ基等の炭素数1～6のアルキルスルホニルアミノ基；又はフェニルスルホニルアミノ基、4-メチルフェニルスルホニルアミノ基等のアリールスルホニルアミノ基が挙げられる。

上記置換されていてもよいアルキルスルファモイル基として好ましくは、N, N-ビス（カルボキシメチル）スルファモイル基が挙げられる。

上記アリールスルファモイル基を形成する芳香族炭素環及び芳香族複素環としては、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよいナフチル基、置換されていてもよいアンソリル基、置換されていてもよいフェンアレニル基、置換されていてもよいアントラキノリル基、置換されていてもよいペンタセンキノリル基、置換されていてもよいトリアジニル基、置換されていてもよいキノリル基、置換されていてもよいイミダゾリル基、置換されていてもよいピラゾリル基、置換されていてもよいイソオキサゾリル基、置換されていてもよいチアゾリル基、置換されていてもよいチアジアゾリル基、置換されていてもよいピリダジニル基、置換されていてもよいピリミジニル基、置換されていてもよいピラジニル基、置換されていてもよいベンゾチアゾリル基、置換されていてもよいベンズオキサゾリル基、置換されていてもよいベンズイミダゾリル基、置換されていてもよいトリアゾリル基、置換されていてもよいテトラゾリル基、置換されていてもよいオキサジアゾリル基が挙げられ、このうち好ましくは置換されてい

ても良いフェニル基、置換されていてもよいナフチル基、置換されていてもよいピリジニル基、置換されていてもよいトリアジニル基、置換されていてもよいキノリル基であり、さらに好ましくは、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよいナフチル基、置換されていてもよいピリジニル基である。最も好ましくは置換されていてもよいフェニル基である。

ここで、上記芳香族環がベンゼン環の場合には色素溶解性が高くなるため、記録液保存安全性、信頼性維持の観点から好ましく、ナフタレン環の場合には色素凝集性をより高まり、堅牢性向上の観点から好ましく、ピリジン環の場合には造塩凝集効果による堅牢性向上の観点から好ましい。

上記芳香族炭素環及び芳香族複素環の置換基としては、上記一般式(103)で表されるアゾ化合物が水溶性色素としての機能を有する限り特に限定されないが、その具体例としては、上記上記A¹の説明の項で複素環の置換基として例示された様な基が挙げられる。このうち、好ましくは、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、スルホン酸基、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数1～4のアルキルチオ基又は炭素数1～4のアルコシカルボニル基であり、より好ましくはカルボキシル基、スルホン酸基又はメチル基であり、特に好ましくはカルボニル基である。これらの置換基が芳香族炭素環及び芳香族複素環上で置換している数としては、好ましくは0～3個であり、より好ましくは0～2個である。

また、アリールスルファモイル基における窒素原子上の置換基は、通常、水素原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基又はメルカプトアルキル基であり、好ましくは水素原子又はメチル基である。上記アルキル基、ヒドロキシアルキル基又はメルカプトアルキル基としては炭素数4以下のものが好ましく、より好ましくは炭素数2以下である。

a¹⁰³は0～6の整数を示し、このうち好ましくは0～3であり、特に好ましくは0～2である。

このうち、Ar¹⁰³を含む複素環として好ましい具体例としては、特開2002-080765号公報（対応する英文公報：ヨーロッパ特許公開第1241232号明細書）及び特開2003-096323号公報（対応する英文公報：ヨーロッパ特許公開第1270676号明細書）に記載されているのと同様のもの及び下記表5-1～5-10に記載されているものが挙げられる。

表 5-1

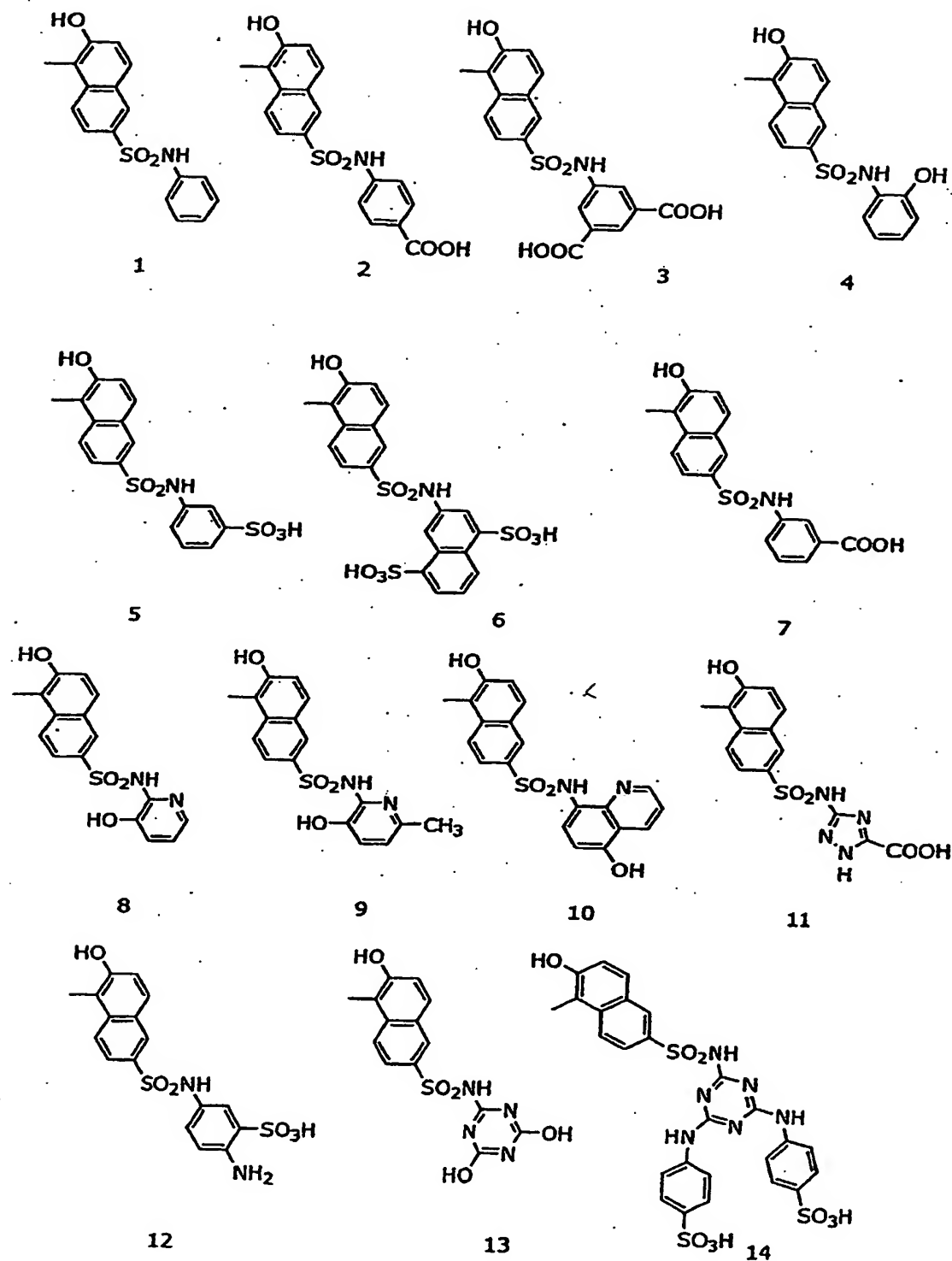


表 5 - 2

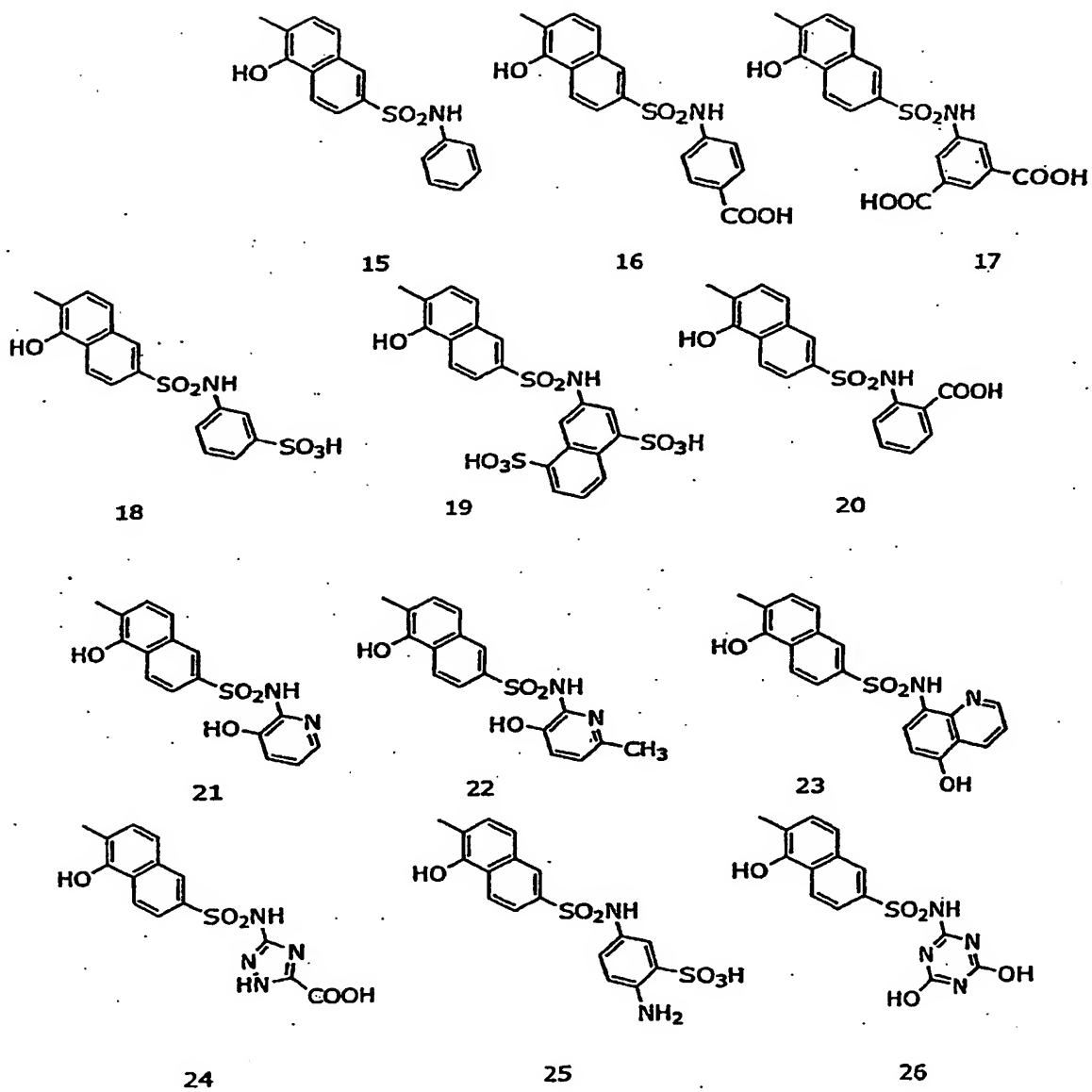


表 5-3

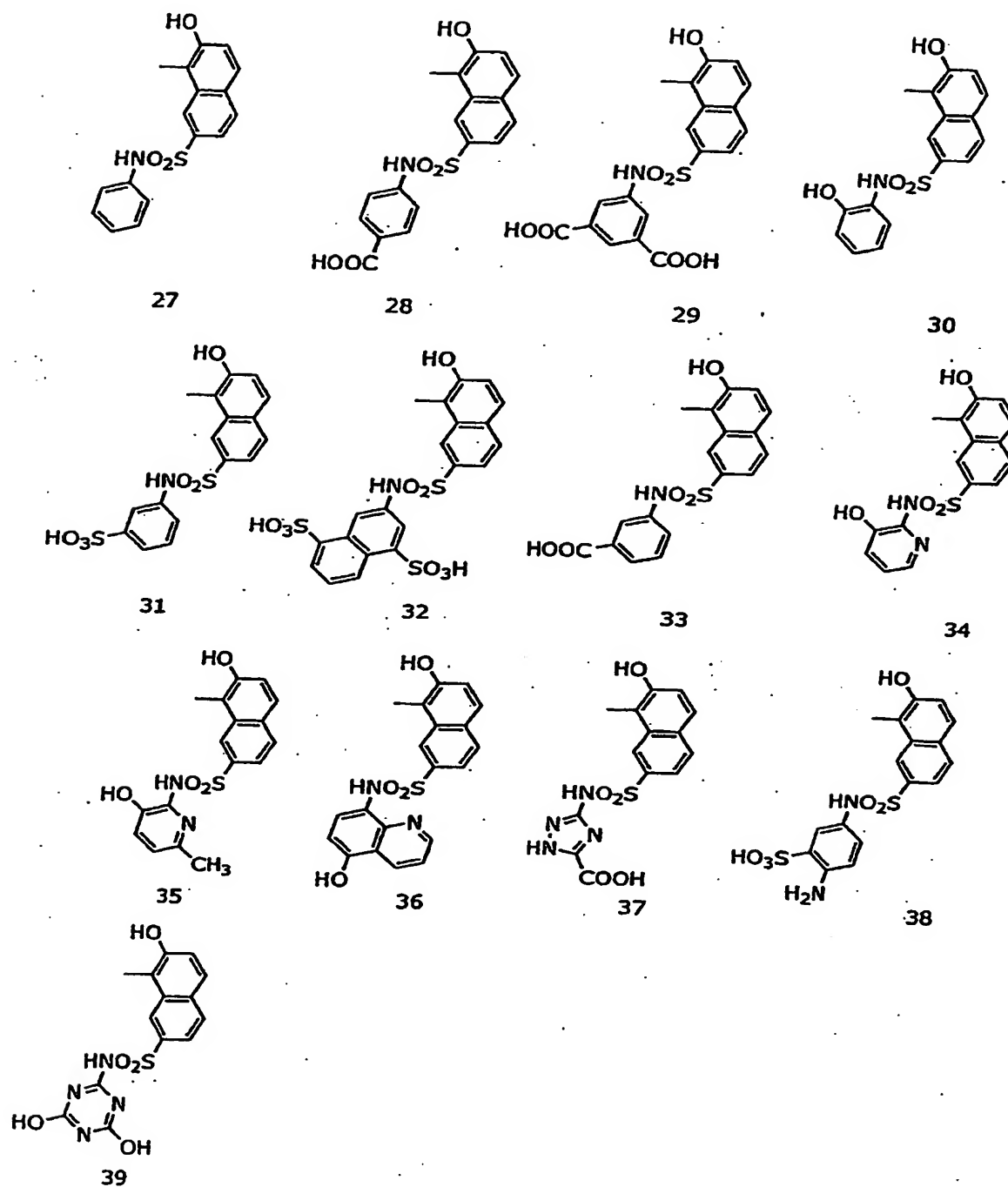


表 5 - 4

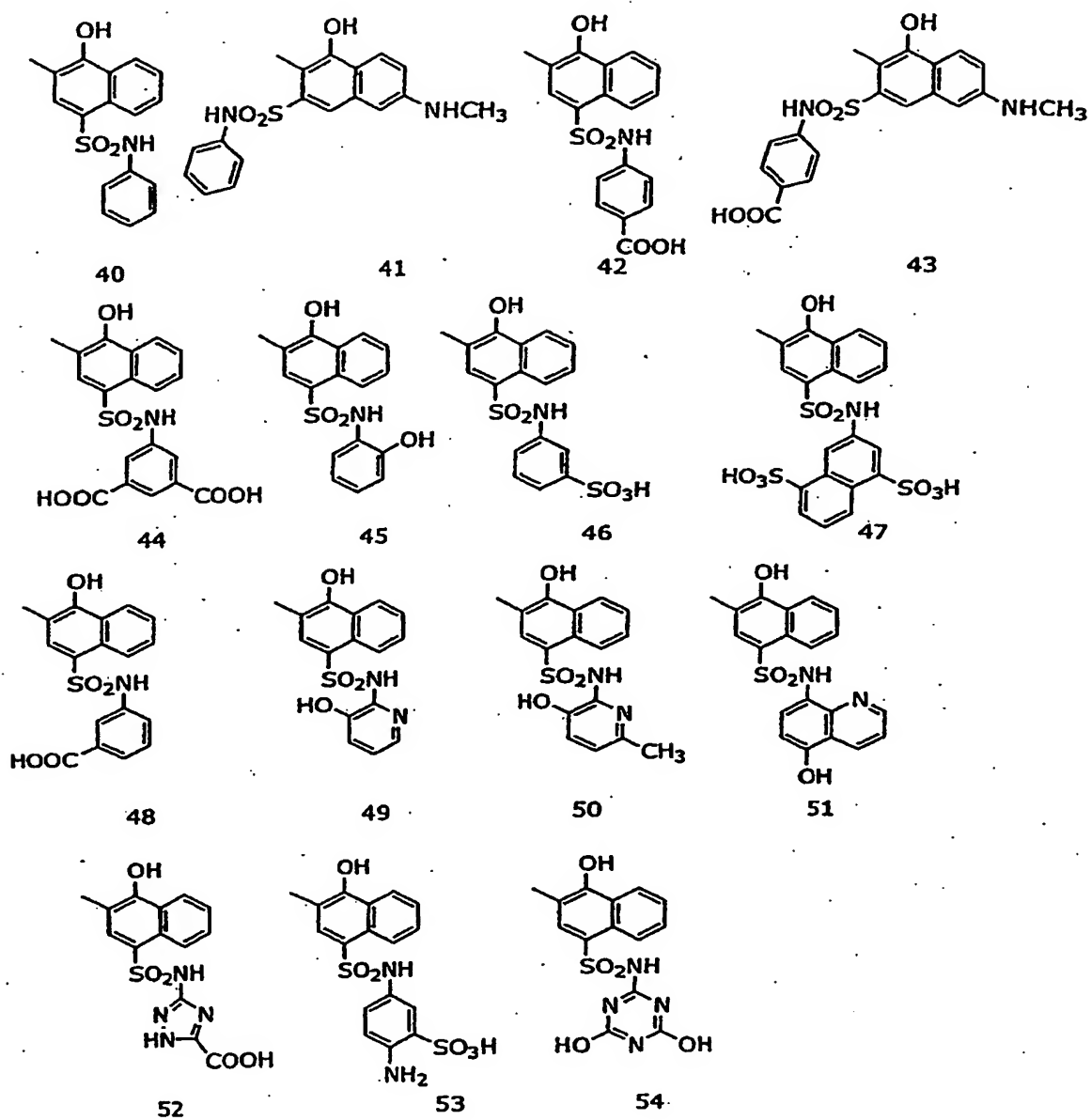


表 5 - 5

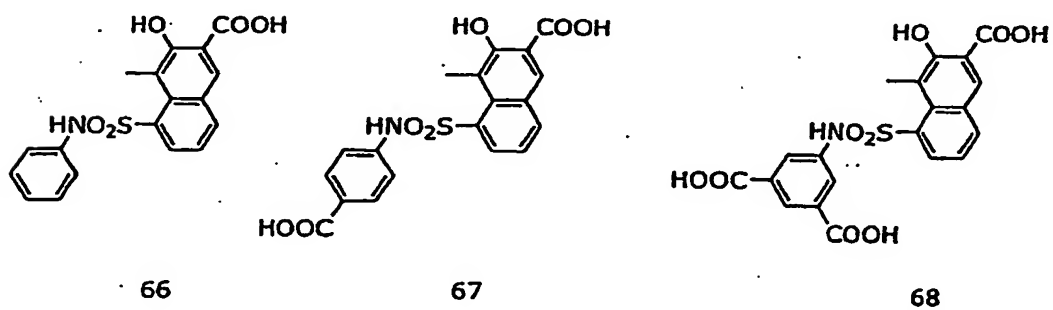
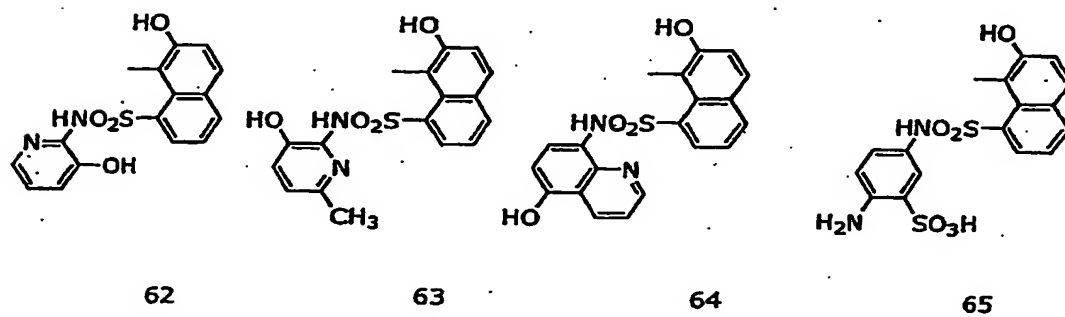
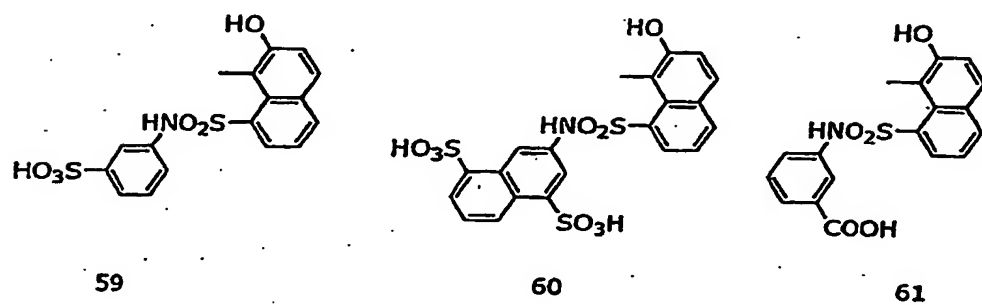
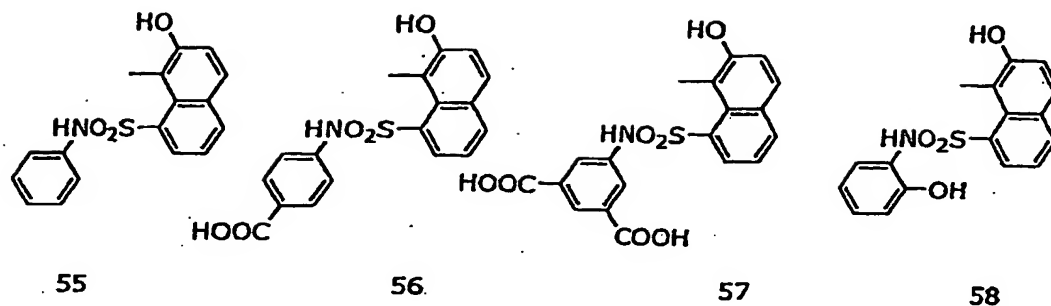


表 5 - 6

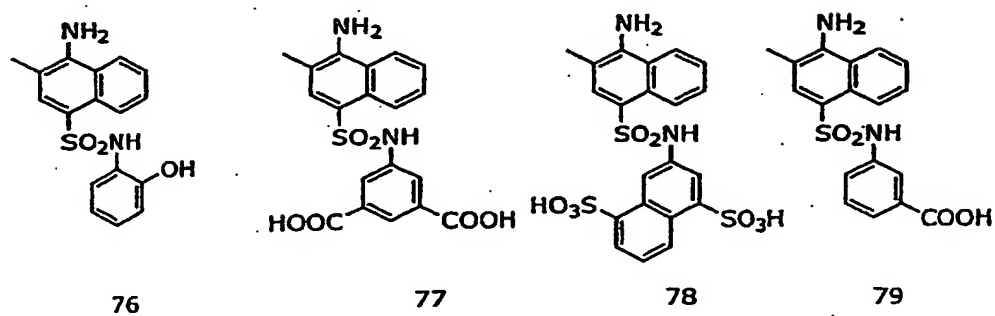
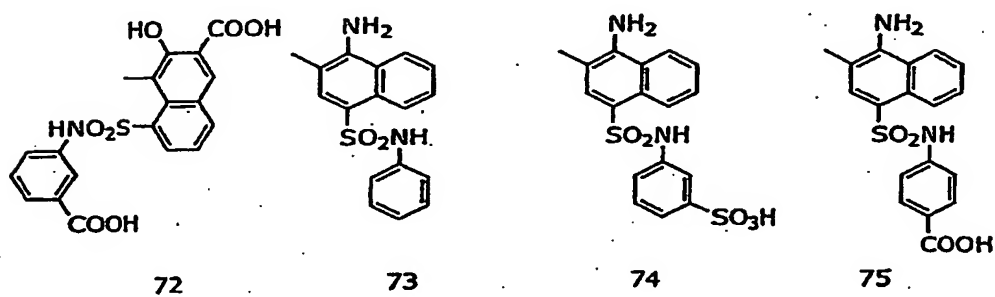
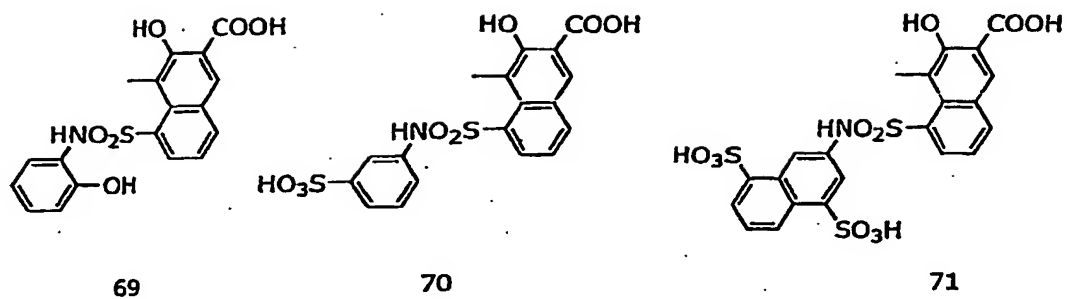


表 5 - 7

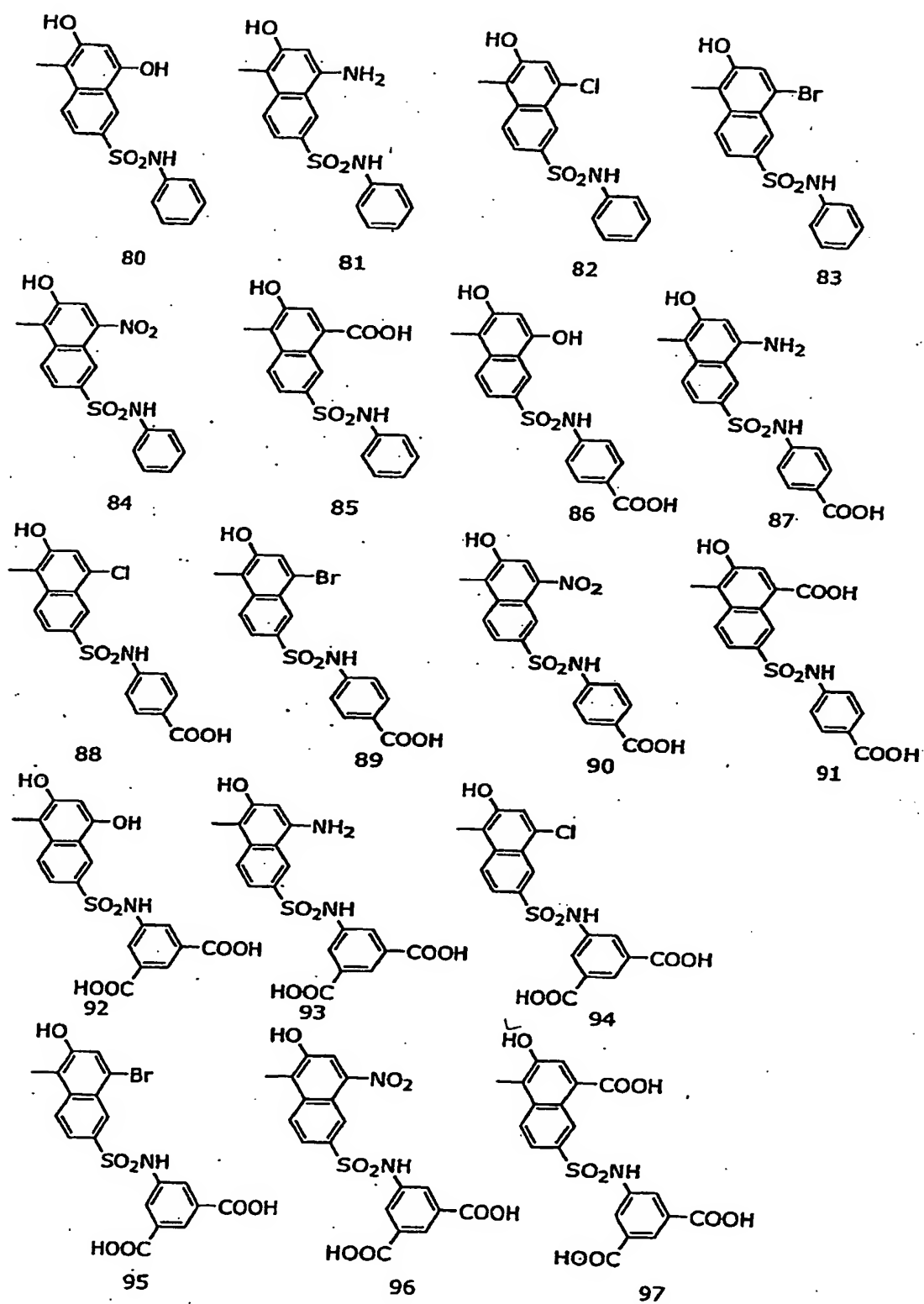


表 5 - 8

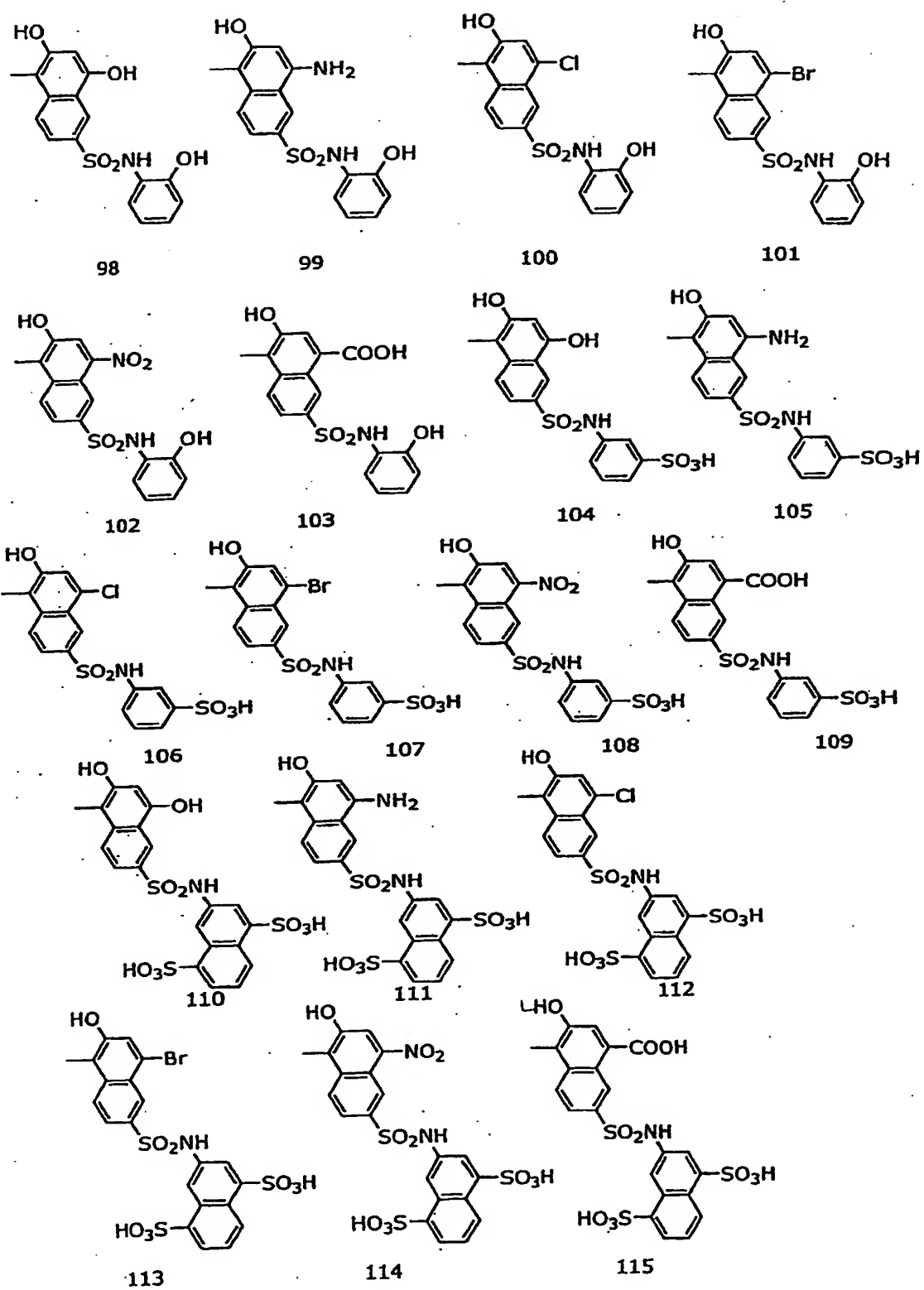


表 5 - 9

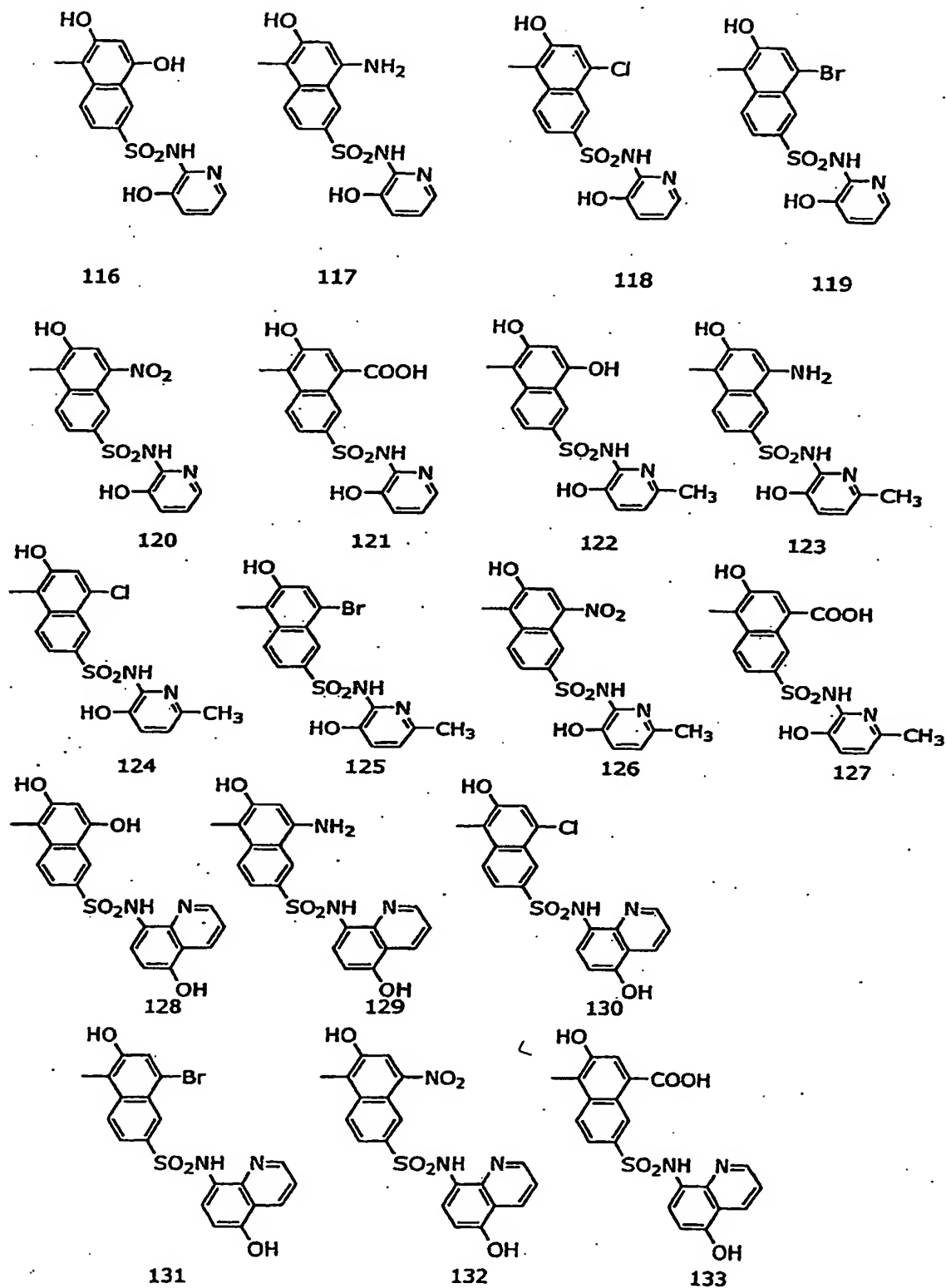
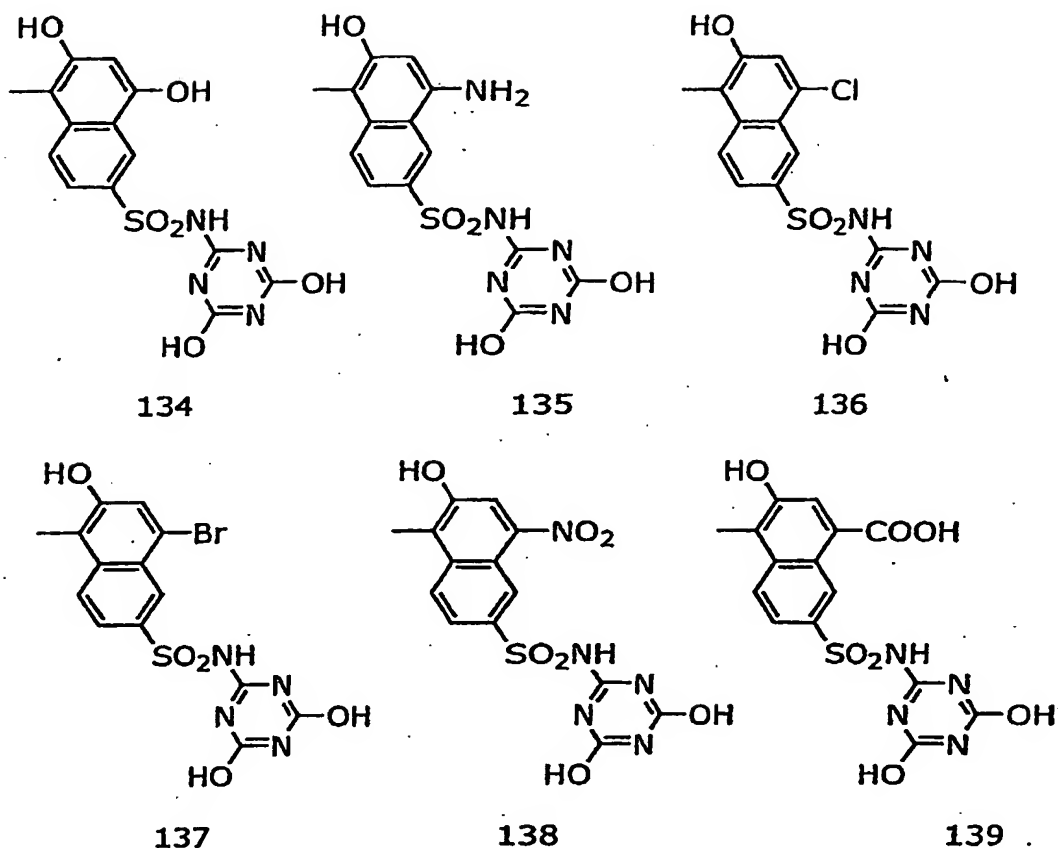


表 5-10



上記一般式(104)中、 X^{104} は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシ基、スルホ基、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、炭素数1~4のアルキルスルホニルアミノ基、炭素数6~10のアリールスルホニルアミノ基、炭素数2~7のアシルアミノ基、置換もしくは非置換のトリアジニルアミノ基又は置換もしくは非置換のスルファモイル基を表わし、 $X^{104'}$ は水素原子またはスルホ基を表わす。 Q^{104} は水酸基を有し、かつ、さらに置換基として炭素数1~4のアルコキシ基、炭素数2~7のアシルアミノ基、水酸基、置換もしくは非置換のトリアジニルアミノ基及び置換もしくは非置換のカルバモイル基からなる群より選ばれる置換基を有していてもよいフェニル基またはナフチル基を表わし、ここで水酸基はアゾ基が結合している炭素原子に隣接する環構成原子に結合するものである。 n^{104} は0、1、2または3を表わす。

一般式(105)中、 Z^{105} は少なくとも置換基としてスルホ基を有するベンゼン環又はナフタレン環を表し、 Y^{105} はスルホ基又は置換されたアミノ基を表す。上記ベンゼン環及びナフタレン環の置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシ基又はアシルアミノ基が挙げられる。上記アミノ基の置換基としては、アシル基、3,5-ジアミノトリアジニル基、

アルコキシスルホニル基、アリールオキシスルホニル基等が挙げられる。 n^{105} は0～2の整数である、

また、上記キレート色素に用いられる金属原子としては、例えば銀 (I)、アルミニウム (III)、金 (III)、セリウム (III、IV)、コバルト (II、III)、クロム (III)、銅 (I、II)、ユウロピウム (III)、鉄 (II、III)、ガリウム (III)、ゲルマニウム (IV)、インジウム (III)、ランタン (III)、マンガン (II)、ニッケル (II)、パラジウム (II)、白金 (II、IV)、ロジウム (II、III)、ルテニウム (II、III、IV)、スカンジウム (III)、ケイ素 (IV)、サマリウム (III)、チタン (IV)、ウラン (IV)、亜鉛 (II)、ジルコニウム (IV) 等が挙げられ、このうち好ましくはニッケル (II)、コバルト (II、III)、銅 (II) であり、より好ましくはニッケル (II) 又は銅 (II) であり、最も好ましくはニッケル (II) である。

上記水溶性金属キレートアゾ化合物の好ましい具体例としては、特開2000-160079号公報 (対応US特許第6001161号)、特開2000-265099号公報、特開2002-080765号公報 (対応する英文公報：ヨーロッパ特許公開第1241232号明細書) 及び特開2003-096323号公報 (対応する英文公報：ヨーロッパ特許公開第1270676号明細書) に記載されているもの、並びに、下記表6として示されるものが挙げられる。ここで、下記表6中のジアゾ成分及び Ar^{103} の欄に記載されている番号は、表4中に記載された X^{103} を含む複素環及び表5中に記載された Ar^{103} の具体例の番号にそれぞれ対応するものである。下記表の中でも特にはNo. 1～14のものが好ましい。

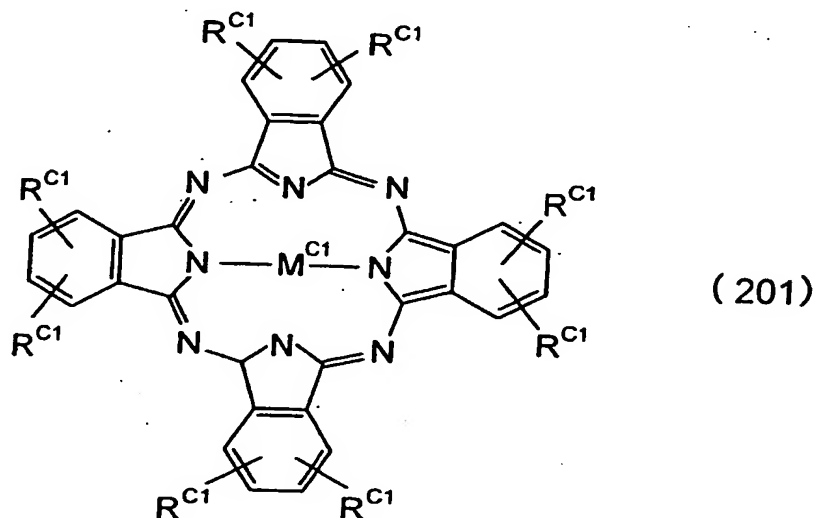
表 6

化合物No.	ジアゾ成分	Ar1	金属	金属 : アゾ色素
1	4	1	Ni	1:2
2	5	2	Ni	1:2
3	12	6	Ni	1:2
4	21	7	Ni	1:2
5	49	8	Ni	1:2
6	51	27	Ni	1:2
7	54	28	Ni	1:2
8	64	32	Ni	1:1
9	66	33	Ni	1:2
10	67	34	Ni	1:1
11	77	40	Ni	1:2
12	78	42	Cu	1:1
13	91	48	Ni	1:1.5
14	93	49	Cu	1:1
15	4	1	Ni	1:2
16	6	3	Ni	1:2
17	7	5	Cu	1:1
18	22	10	Co	1:2
19	27	11	Fe	1:1
20	30	13	Zn	1:1
21	38	21	Ni	1:1
22	42	31	Cu	1:1
23	44	53	Co	1:2
24	56	74	Ni	1:2
25	59	85	Cu	1:2
26	79	88	Co	1:2
27	80	103	Ni	1:2
28	83	119	Cu	1:1
29	84	127	Co	1:2
30	89	132	Ni	1:2
31	94	138	Cu	1:1
32	4	2	Ni	1:2
33	4	6	Ni	1:2
34	4	7	Ni	1:2
35	4	8	Ni	1:2
36	4	27	Ni	1:2
37	4	28	Ni	1:2
38	4	32	Ni	1:2
39	4	33	Ni	1:2
40	4	34	Ni	1:2
41	4	40	Ni	1:2
42	4	42	Ni	1:2
43	4	48	Ni	1:2
44	4	49	Ni	1:2

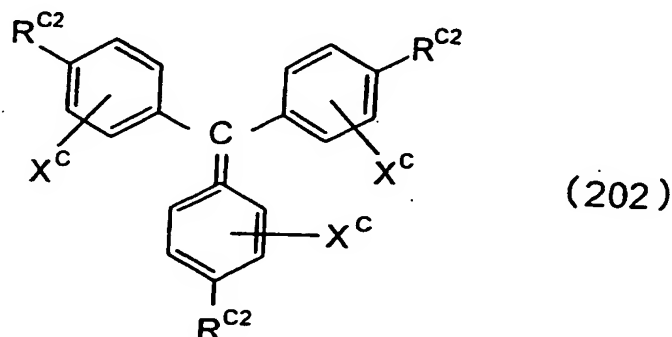
また、カラー画像を形成するに当たっては、マゼンタインクは濃インクと淡インクといった2種類のインクを併用する場合もある。

(シアンインク)

上記シアンインクとしては、水性媒体中に公知のシアン色素を任意に含有しているものが挙げられるが、好ましくはC. 1. ピグメントブルー15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、27、29、61及び62、並びに、ピグメントグリーン7、17、18、36等の顔料、又は、下記一般式(201)及び(202)で表される色素が好適に用いられる。下記一般式(201)及び(202)で表される色素としては、通常、分子量5000以下のものが好ましく、なかでも分子量300以上、3000以下程度のものが溶解性、保存安定性、印字濃度等を総合的に考慮すると好ましい。特に、耐光堅牢性の点からは一般式(201)で表されるフタロシアニン色素が好ましく、色相及び彩度の点からは一般式(202)で示したトリフェニルメタン系色素が好ましく用いられる。



(式中 R^{C1} は、水素原子又は任意の置換基を表し、複数の R^{C1} は各々同一でも異なっても良く、 M^{C1} は金属原子を表す。)



(式中 R^{C2} は、水素原子又は任意の置換基を表し、複数の R^{C2} は各々同一でも異なっても良い。

X^C は、水素原子、スルホ基、カルボキシ基、ホスホノ基、アミノ基又は置換されていても良いアルキル基を表す。)

一般式(201)及び(202)の各式において、 R^{C1} 及び R^{C2} の任意の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、カルボキシ基、スルホ基、ホスホノ基、置換されていても良いスルファモイル基、置換されていても良い $C_1 \sim C_4$ アルキル基、置換されていても良い $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、置換されていても良いフェニル基、置換されていても良いアミノ基、置換されていても良いアルキルスルホニル基、置換されていても良いアリールスルホニル基、スルホン酸エステル基、アシル基、カルボン酸エステル基、置換されていても良いトリアジニル基等が挙げられる。

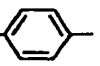


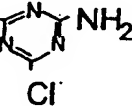

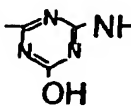

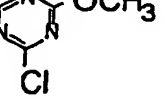
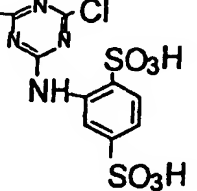
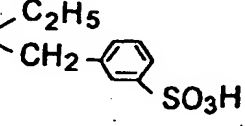
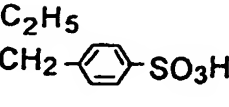
このうち、一般式(201)に記された R^{C1} としては、水素原子；ハロゲン原子；スルホ基；置換されていても良いアルキル基；又は、置換されていても良いアルキル基及び置換されていても良いアリール基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良いスルファモイル基(ここで、該アルキル基及びアリール基の置換基として好ましくは、水酸基、スルホ基、カルボキシ基、アルキルスルホニル基又はトリアジニルアミノ基が挙げられる。)が好適に用いられる。

M^{C1} の金属原子としては、ニッケル又は銅が好ましく、特には銅が好ましい。

また、一般式(202)に記された R^{C2} としては、水素原子、スルホ基、又は、アルキル基で置換されていてもよいアミノ基(ここで、該アルキル基はスルホアリール基で置換されていても良い)が好適に用いられる。

X^C としては、水素原子、スルホ基、アミノ基又は炭素数1～4のアルキル基が好ましい。

これ等シアン色素の好ましい具体例としては、例えばC. I. アシッドブルー9、C. I. ダイレクトブルー86、C. I. ダイレクトブルー199、C. I. リアクティブブルー5、7、11、14、15:01、18、21、23、25、35、38、41、48、63、71、72、77、80、85、92、95、105、107、118:1、123、124、136、138、140、143、148、152、153、159、174、197、207、215、227、229、231又はこれらの加水分解物、若しくは、一般式(201)における R^{C1} が下記 $R^{C1-1} \sim R^{C1-10}$ で表される基である化合物又は一般式(202)における R^{C2} 及び X^C がそれぞれ下記 $R^{C2-1} \sim R^{C2-7}$ 及び $X^C-1 \sim X^C-5$ で表される基である化合物が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

R ^{C1} の例示				
R ^{C1} -1 -SO ₃ H	R ^{C1} -2 -SO ₂ NH ₂	R ^{C1} -3 -SO ₂ NHC ₂ H ₄ OH		
R ^{C1} -4 -SO ₂ NH-  -SO ₂ CHCH ₂	R ^{C1} -5 -SO ₂ NH-  -SO ₂ CH ₂ CH ₂ OH			
R ^{C1} -6 -SO ₂ NH-  -NH- 	R ^{C1} -7 -SO ₂ NH-  -NH- 			
R ^{C1} -8 -SO ₂ NH-  -NH- 	R ^{C1} -9 -SO ₂ NH-C ₂ H ₄ -NH- 			
R ^{C1} -10 H (水素原子)				
R ^{C2} の例示				
R ^{C2} -1 -N< 	R ^{C2} -2 -NH ₂	R ^{C2} -3 -N(CH ₃) ₂		
R ^{C2} -4 -N(C ₂ H ₅) ₂	R ^{C2} -5 -N< 	R ^{C2} -6 -SO ₃ H	R ^{C2} -7 H (水素原子)	
X ^C の例示				
X ^C -1 -SO ₃ H	X ^C -2 -OH	X ^C -3 -CH ₃	X ^C -4 -NH ₂	X ^C -5 H (水素原子)

また、カラー画像を形成するに当たっては、シアンインクは濃インクと淡インクといった2種類のインクを併用する場合もある。

(ブラックインク)

上記ブラックインクとしては、C. I. ピグメントブラック1、7、11、31等の顔料やカーボンブラックに代表される公知の顔料系色素や公知の染料系色素を水性媒体中に任意に含有しているものが挙げられる。

このうち、好ましいカーボンブラックとしては、通常、インクジェット記録用途に用いられているようなアセチレンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック等の各種のカーボンブラックが挙げられ、より好ましくはチャンネルブラック又はファーネスブラックであり、特に好ましくはファーネスブラックである。

上記のカーボンブラックのDBP吸油量は、印字濃度の観点から、100ml/100g以上が好ましく、120ml/100g以上が更に好ましく、140ml/100g以上が特に好ましい。揮発分は、8重量%以下が好ましく、特に4重量%以下が好ましい。pHは、通常1~14とされるが、記録液の保存安定性の観点から、3~11が好ましく、特に6~9が好ましい。BET比表面積は、通常200m²/g以上とされるが、250~600m²/gが好ましく、特に250~500m²/gが好ましい。ここで、DBP吸油量はJIS K6221 A法で測定した値、揮発分はJIS K6221の方法で測定した値、1次粒子径は電子顕微鏡による算術平均径(数平均)のことである。

上記カーボンブラックの具体例としては、次の(1)~(4)に示す商品が挙げられる。

(1) #2700B, #2650, #2650B, #2600, #2600B, 2450B, 2400B, #2350, #2300, #2300B, #2200B, #1000, #1000B, #990, #990B, #980, #980B, #970, #960, #960B, #950, #950B, #900, #900B, #850, #850B, MCF88, MCF88B, MA600, MA600B, #750B, #650B, #52, #52B, #50, #47, #47B, #45, #45B, #45L, #44, #44B, #40, #40B, #33, #33B, #32, #32B, #30, #30B, #25, #25B, #20, #20B, #10, #10B, #5, #5B, CF9, CF9B, #95, #260, MA77, MA77B, MA7, MA7B, MA8, MA8B, MA11, MA11B, MA100, MA100B, MA100R, MA100RB, MA100S, MA230, MA220, MA200RB, MA14, #3030B, #3040B, #3050B, #3230B, #3350B
(以上 三菱化学(株)製)

(2) Monarch 1400, Black Pearls 1400, Monarch 1300, Black Pearls 1300, Monarch 1100, Black Pearls 1100, Monarch 1000, Black Pearls 1000, Monarch 900, Black Pearls 900, Monarch 880, Black Pearls 880, Monarch 800, Black Pearls 800, Monarch 700, Black Pearls 700, Black Pearls 2000, VulcanXC72R, Vulcan XC72, Vulcan PA9

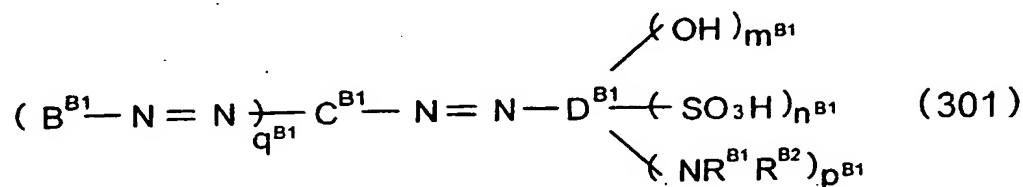
0, Vulcan 9A32, Mogul L, Black Pearls L, Regal 660R, Regal 660, Black Pearls 570, Black Pearls 520, Regal 400R, Regal 400, Regal 330R, Regal 330, Regal 300R, Black Pearls 490, Black Pearls 480, Black Pearls 470, Black Pearls 460, Black Pearls 450, Black Pearls 430, Black Pearls 420, Black Pearls 410, Regal 350R, Regal 350, Regal 250R, Regal 250, Regal 99R, Regal 99I, Elftex Pellets 115, Elftex 8, Elftex 5, Elftex 12, Monarch 280, Black Pearls 280, Black Pearls 170, Black Pearls 160, Black Pearls 130, Monarch 120, Black Pearls 120 (以上キャボット製品)

(3) Color Black FW1, Color Black FW2, Color Black FW2V, Color Black FW18, Color Black FW200, Special Black 4, Special Black 4A, Special Black 5, Special Black 6, Color Black S160, Color Black S170, Printex U, Printex V, Printex 150T, Printex 140U, Printex 140V, Printex 95, Printex 90, Printex 85, Printex 80, Printex 75, Printex 55, Printex 45, Printex 40, Printex P, Printex 60, Printex XE, Printex L6, Printex L, Printex 300, Printex 30, Printex 3, Printex 35, Printex 25, Printex 200, Printex A, Printex G, Special Black 550, Special Black 350, Special Black 250, Special Black 100 (以上デグッサ製品)

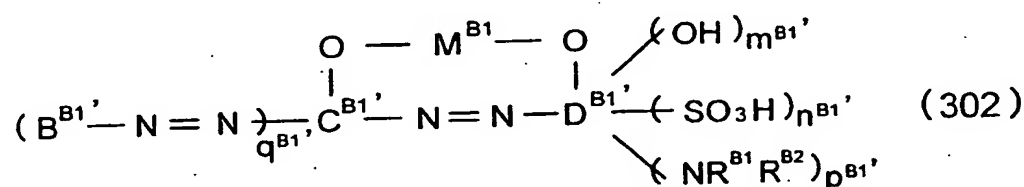
(4) Raven 7000, Raven 5750, Raven 5250, Raven 5000 ULTRA, Raven 3500, Raven 2000, Raven 1500, Raven 1255, Raven 1250, Raven 1200, Raven 1170, Raven 1060 ULTRA, Raven 1040, Raven 1035, Raven 1020, Raven 1000, Raven 890H, Raven 890, Raven 850, Raven 790 ULTRA, Raven 760 ULTRA, Raven 520, Raven 500, Raven 450, Raven 430, Raven 420, Raven 410, CONDUCTEX 975 ULTRA, CONDUCTEX SC ULTRA, Raven H2O, Raven C ULTRA (以上コロンビアン製品)。

また、上記染料系色素として好ましくは一般式 (301) 及び一般式 (302) で表される

水溶性化合物が挙げられる。その分子量は4000以下が好ましく、中でも300以上、2000以下程度のものが溶解性、保存安定性、印字濃度等を総合的に考慮すると好ましい。



(式中、 B^{B1} 、 C^{B1} 及び D^{B1} は、各々独立に芳香環を表し、該芳香環は任意の置換基を有していても良い。 m^{B1} は0~1、 n^{B1} は0~3、 p^{B1} は0~2、 q^{B1} は0~4の整数を表す。 B^{B1} が複数存在する場合、各々の B^{B1} は同一でも異なっても良い。 R^{B1} 及び R^{B2} は各々独立に水素原子又は任意の置換基を表す。)



(式中、 $B^{B1'}$ 、 $C^{B1'}$ 及び $D^{B1'}$ は、各々独立に芳香環を表し、該芳香環は任意の置換基を有していても良い。 $m^{B1'}$ は0~1、 $n^{B1'}$ は0~3、 $p^{B1'}$ は0~2、 $q^{B1'}$ は0~4の整数を表す。 $B^{B1'}$ が複数存在する場合、各々の $B^{B1'}$ は同一でも異なっても良い。 R^{B1} 及び R^{B2} は各々独立に水素原子又は任意の置換基を表す。 M^{B1} は金属原子を表す。ここで、 M^{B1} は3座以上の配位をとることもでき、その場合、 M^{B1} は一般式(302)中の任意の置換基もしくは結合部分から、又は任意の配位子により、該 M^{B1} が有する特定の配位子対金属の比率で任意に配位すればよい。また、 $B^{B1'}$ が複数存在する場合におけるアゾ基をはさんで隣り合う $B^{B1'}$ 同士、又は $B^{B1'}$ と $C^{B1'}$ とに、 $-O-M^{B1}-O-$ の形で金属イオンが更に配位していても良い。)

一般式(301)及び(302)の各式において、 R^{B1} 及び R^{B2} における任意の置換基としては、例えば、水素原子、置換されていても良いスルファモイル基、置換されていても良いアルキルスルホニル基、置換されていても良いアリールスルホニル基、スルホン酸エステル基、アシル基及びカルボン酸エステル基、置換されていても良いトリアジニル基、置換されていても良い $C_1 \sim C_4$ アルキル基、置換されていても良い $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基又は置換されていても良いフェニル基等が好適に用いられる。

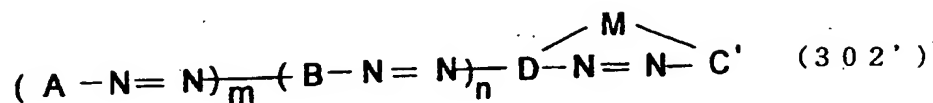
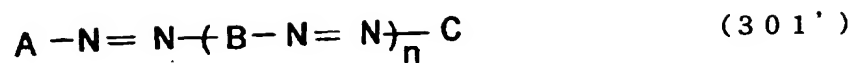
このうち、一般式(301)においては、 m^{B1} は1であるものが特に好ましく、 n^{B1} は1又は2であるものが特に好ましく、 p^{B1} は1であるものが特に好ましく、 R^{B1} 及び R^{B2} は独立に水素原子、置換されていても良いフェニル基又は置換されていても良い $C_1 \sim C_4$ アルキル基であるものが特に好ましい。 q^{B1} は0~2であるものが好ましく、特に q^{B1} が0である場合は D^{B1} で示された芳香環は更に芳香環置換アゾ基で置換されたものも好ましく用いられ、特に q^{B1} が

1の場合、 B^{B1} で示された芳香環はスルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基で置換されたフェニル基もしくはナフチル基であることが好ましい。 C^{B1} で示された芳香環はスルホ基、カルボキシル基、置換されていても良い $C_1 \sim C_4$ アルキル基、置換されていても良い $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、アセトアミノ基、置換アルキルスルホニル基等で置換されたフェニレン基あるいはナフチレン基であるものが、より好ましく用いられる。 q^{B1} が2以上の場合、一般式(301)に複数存在する B^{B1} のうち左末端の B^{B1} については、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基で置換されたフェニル基もしくはナフチル基であることが好ましく、それ以外の B^{B1} 並びに C^{B1} は、スルホ基、カルボキシル基、置換されていても良い $C_1 \sim C_4$ アルキル基、置換されていても良い $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、アセトアミノ基、置換アルキルスルホニル基等で置換されたフェニレン基あるいはナフチレン基であるものが、より好ましく用いられる。

一般式(302)においては、 $m^{B1'}$ は0であるものが特に好ましく、 $n^{B1'}$ は1若しくは2であるものが特に好ましく、 $p^{B1'}$ は1であるものが特に好ましく、 R^{B1} 及び R^{B2} は独立に水素原子、置換されていても良いフェニル基、置換されていても良い $C_1 \sim C_4$ アルキル基であるものが特に好ましい。 $q^{B1'}$ は0~2であるものがより好ましく用いられ、 $q^{B1'}$ が0や1である場合、特に $q^{B1'}$ が0である場合は $D^{B1'}$ で示された芳香環は更に芳香環置換アゾ基で置換されたものも好ましく用いられる。 $q^{B1'}$ が1の場合、 $B^{B1'}$ で示された芳香環は、スルホ基、カルボキシル基及びホスホノ基からなる群より選ばれる置換基で置換されたフェニル基もしくはナフチル基であることが好ましく、 $C^{B1'}$ で示された芳香環はスルホ基、カルボキシル基、置換されていても良い $C_1 \sim C_4$ アルキル基、置換されていても良い $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、アセトアミノ基、置換アルキルスルホニル基等で置換された、フェニレン基あるいはナフチレン基であるものが、より好ましく用いられる。 $q^{B1'}$ が2以上の場合、一般式(302)に複数存在する $B^{B1'}$ のうち左末端の $B^{B1'}$ については、スルホ基、カルボキシル基及びホスホノ基からなる群より選ばれる置換基で置換されたフェニル基もしくはナフチル基であることが好ましく、それ以外の $B^{B1'}$ 並びに $C^{B1'}$ は、スルホ基、カルボキシル基、置換されていても良い $C_1 \sim C_4$ アルキル基、置換されていても良い $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、アセトアミノ基、置換アルキルスルホニル基等で置換されたフェニレン基あるいはナフチレン基であるものがより好ましく用いられる。

これ等の色素の具体例としては例えば、C. I. フードブラック2、C. I. ダイレクトブラック19、C. I. ダイレクトブラック154、C. I. ダイレクトブラック195、C. I. ダイレクトブラック200、リアクティブブラック31、またはこれらの加水分解物、あるいは下記一般式(301')及び(302')で表される色素が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

下記一般式(301')及び(302')は、上記一般式(301)及び(302)で表されるブラック色素のうち好ましい構造を説明するために、便宜的に表現したものである。



上記一般式(301')において好ましくはnは1~2であり、nが2の場合Bは同一でも異なっても良い。又上記一般式(302')においては、好ましくはmは0~1、nは0~2であり、nが2の場合Bは同一でも異なっても良い。

上記一般式(301')及び(302')におけるA、B、C、C'及びDの好ましい具体例を下記表11及び12に示す。

表 11

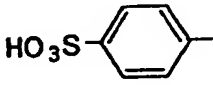
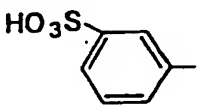
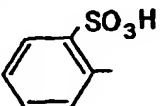
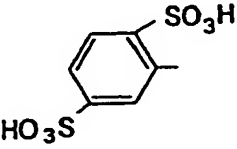
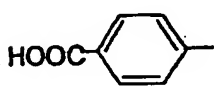
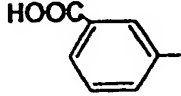
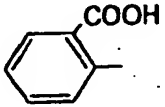
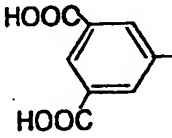
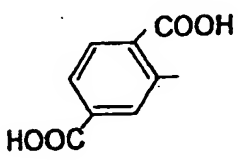
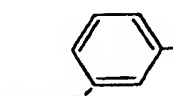
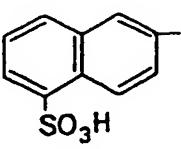
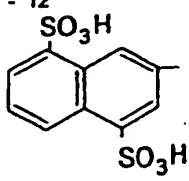
A-N=N-(B-N=N) _n -C			
Aの例示			
A-1 	A-2 	A-3 	A-4 
A-5 	A-6 	A-7 	A-8 
A-9 	A-10 	A-11 	A-12 

表 11 (つづき)

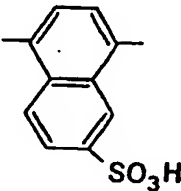
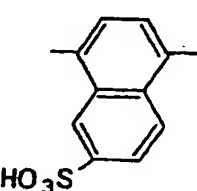
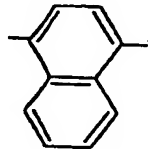
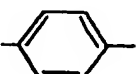
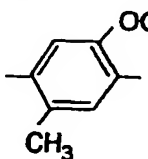
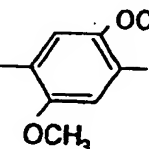
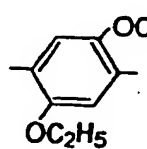
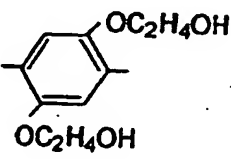
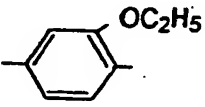
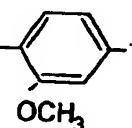
$A-N=N-(B-N=N)_n-C$			
Bの例示			
B-1	B-2	B-3	
			
B-4	B-5	B-6	B-7
			
B-8	B-9	B-10	
			

表 11 (つづき)

表 11 (つづき)

$$A-N=N-(B-N=N)_n-C$$

C の例示

C - 1

C - 2

C - 3

C - 4

C - 5

C - 6

C - 7

C - 8

C - 9

C - 10

C - 11

表 12

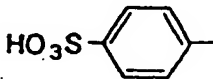
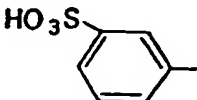
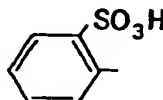
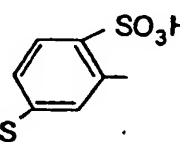
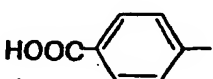
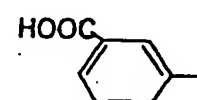
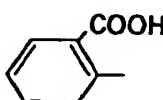
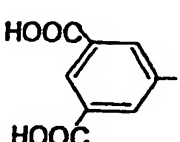
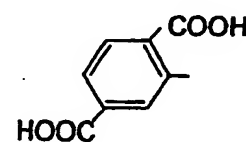
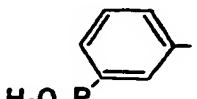
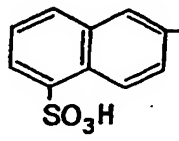
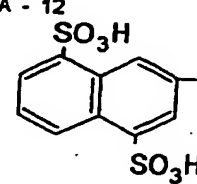
$(A-N=N)_m(B-N=N)_n \begin{array}{c} M \\ \diagup \quad \diagdown \\ D-N=N-C' \end{array}$			
A の例示			
A - 1 	A - 2 	A - 3 	A - 4 
A - 5 	A - 6 	A - 7 	A - 8 
A - 9 	A - 10 	A - 11 	A - 12 

表 12 (つづき)

$$(A-N=N)_m(B-N=N)_n \begin{array}{c} M \\ \diagup \quad \diagdown \\ D-N=N-C' \end{array}$$

Bの例示

B - 1

B - 2

B - 3

B - 4

B - 5

B - 6

B - 7

B - 8

B - 9

B - 10

Dの例示

D - 1

D - 2

D - 3

D - 4

D - 5

表 1 2 (つづき)

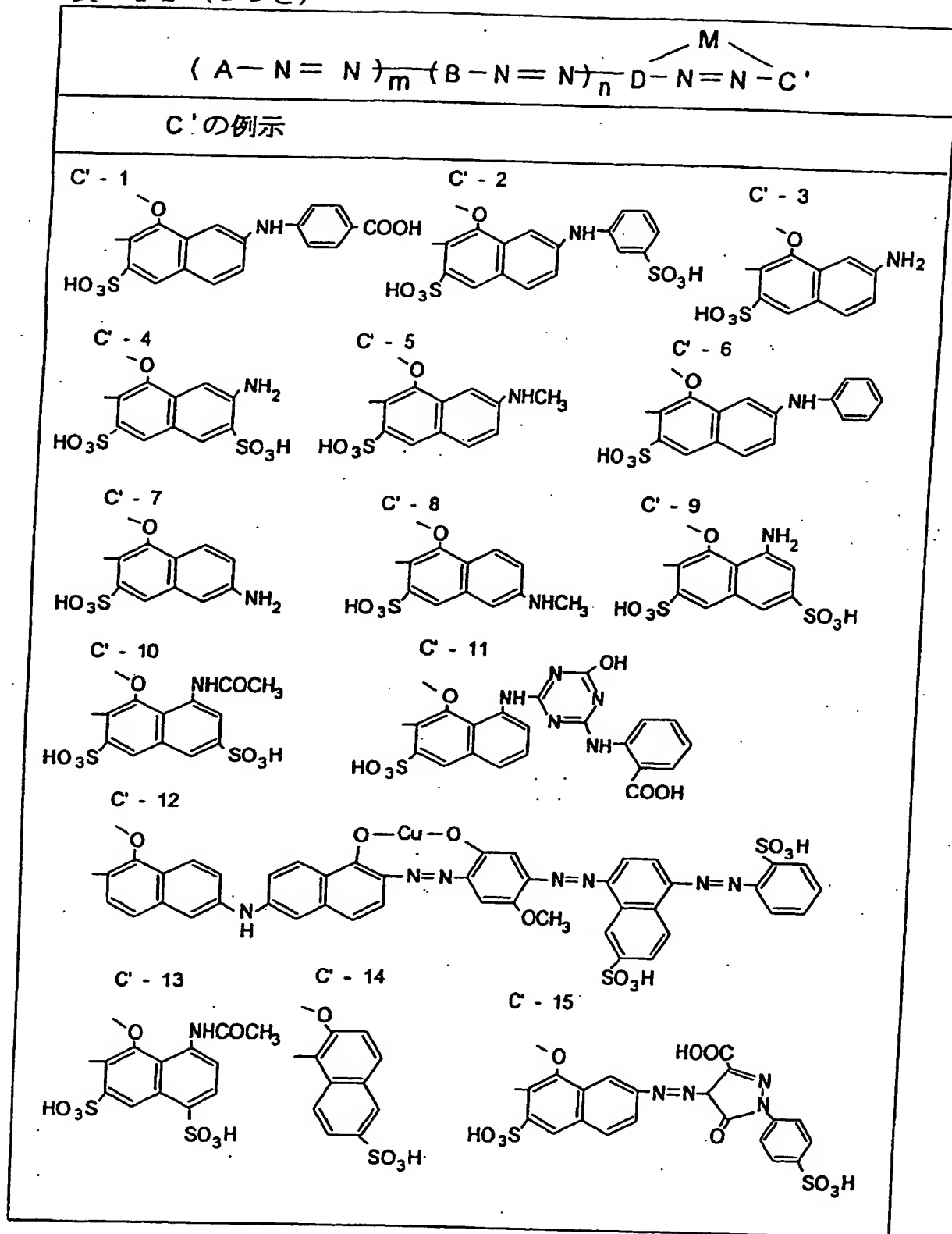


表 1 3 に、本発明の色素セットに特に好ましく用いられるブラック色素を具体的に例示する。
 ここで、表中の M' は Na、Li、K 及び NH₄ からなる群より選ばれる金属原子である。

表 13

13-1	
13-2	
13-3	
13-4	
13-5	
13-6	
13-7	
13-8	

表 13 に、本発明の色素セットに特に好ましく用いられるブラック色素を具体的に例示する。ここで、表中の M' は Na 、 Li 、 K 及び NH_4 からなる群より選ばれる金属原子である。

上述のマゼンタ色素、シアン色素及びブラック色素は、いずれも公知の手法を用いて又はそれらに準じて、任意に製造すればよい。

また、上述のマゼンタ色素、シアン色素及びブラック色素として、カルボキシル基やスルホ基等の酸基を有する場合には、本願の水溶性錯体色素を用いた記録液の説明の項で記載したのと同様に、任意に塩を形成していても良く、その塩の種類も任意に変更可能である。

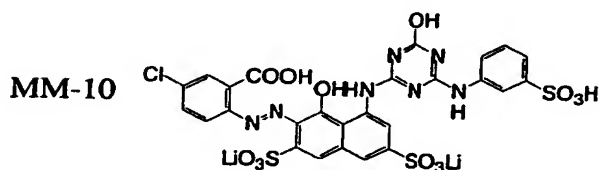
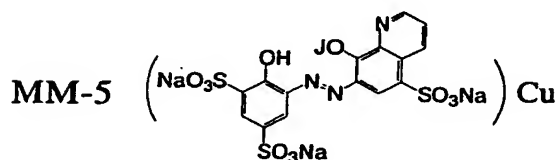
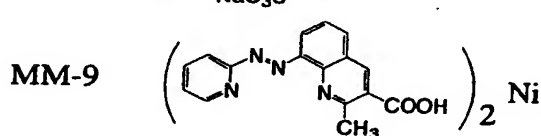
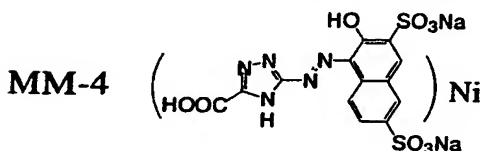
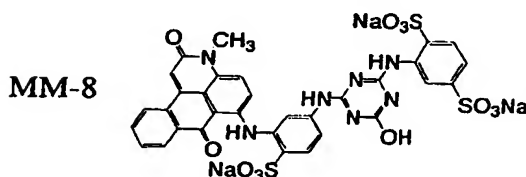
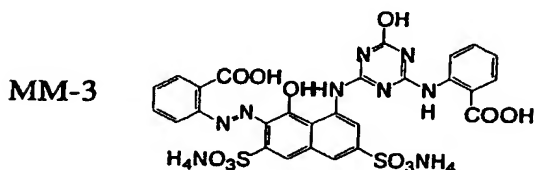
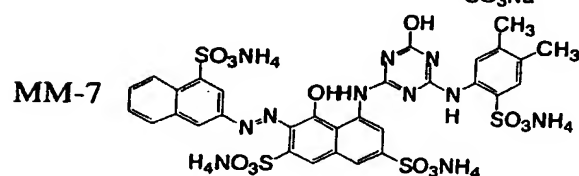
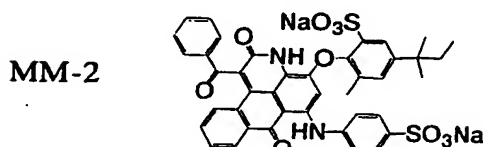
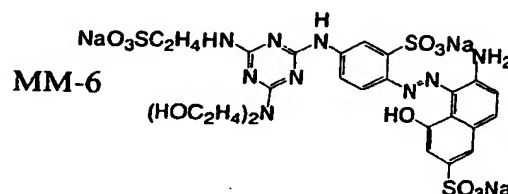
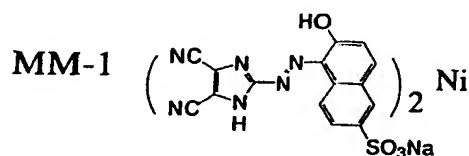
更に、本発明のインクセットとして好ましい、マゼンタ、シアン及びブラック色素との組み合わせ例について表 14 に例示する。

表 1 4

	イエロー	マゼンタ	シアン	ブラック
インクセット1	3-1-1	MM-1	C. I. ダイレクトブルー199	13-4のNa塩
インクセット2	3-1-2	MM-2	C. I. ダイレクトブルー199	13-5のNa塩
インクセット3	3-1-3	MM-3	C. I. ダイレクトブルー199	13-6のNa塩
インクセット4	3-1-4	MM-4	C. I. ダイレクトブルー199	13-4のK塩
インクセット5	3-1-6	MM-5	C. I. ダイレクトブルー199	13-5のK塩
インクセット6	3-1-8	MM-6	C. I. ダイレクトブルー199	13-6のK塩
インクセット7	3-2-9	MM-7	C. I. ダイレクトブルー199	13-4のLi塩
インクセット8	3-2-12	MM-8	C. I. ダイレクトブルー199	13-5のLi塩
インクセット9	3-2-15	MM-9	C. I. ダイレクトブルー86	13-6のLi塩
インクセット10	3-2-10	MM-10	C. I. リアクティブブルー14	C. I. ピグメントブラック1
インクセット11	3-3-17	C. I. ピグメントレッド122	C. I. ピグメントブルー15:1	スペシャルブラック100
インクセット12	3-3-20	6-1	C. I. ダイレクトブルー199	13-6のNH ₄ 塩
インクセット13	3-4-22	C. I. ダイレクトバイオレッド107	C. I. ダイレクトブルー199	13-2のNH ₄ 塩
インクセット14	3-4-23	MM-11	C. I. ダイレクトブルー199	Black Pearls 100

表中、C. I. はカラーインデックスの略号である。また、イエローの欄に記載されている番号は、前記表3-1～表3-4に記載された各化合物に対応するものである。マゼンタの欄のMM-1～MM-10は下記に示す各化合物であり、MM-11はC. I. リアクティブレッド180の反応性基を加水分解し安定化した形態としたものである。また、6-1は前記表6の

№. 1 で示される化合物である。ブラックの欄に記載されている番号は、前記表 1 3 に記載されている化合物番号に相当する。



上記マゼンタ色素、シアン色素及びブラック色素は、本願の水溶性錯体色素を用いた記録液の説明の項に記載したのと同様に、水溶性有機溶媒及び任意の添加剤を含有する水に所定の濃度で含有させればよい。

また、マゼンタ及びシアンインクとして、濃色インク及び淡色インクを組み合わせて用いる場合、濃色インク中の色素濃度としては、記録液全量に対して合計で0.1～1.0重量%、好ましくは0.5～7重量%、特に2～5重量%程度が好ましく、淡色インク中の色素濃度としては0.1～2重量%、好ましくは0.1～1.5重量%程度である。また、該インク中には上述の色素以外にも任意に複数の色素が入っていても良い。

上述のようにして得られるインクセットを用いてインクジェット記録を行うことで、耐光性、耐オゾン性等の性能バランスに優れたカラー画像を得ることができる。

実施例

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれらの実施例に限定されるものではない。

合成例 1

a) カップラーの合成

98%硫酸（試薬）22重量部に30%発煙硫酸（試薬）43重量部を加え、2,4-キノリンジオール（試薬）13重量部を加えた。100℃で2時間反応させた後、水16重量部を加え、更に100℃で2時間反応させた。25℃まで放冷の後、反応液を水65重量部に放出した。生じた結晶を濾取の後乾燥し、2,4-キノリンジオール-6-スルホン酸18重量部を得た。

b) ジアゾ化とカップリング

5-アミノ-1,2,4-トリアゾール-3-カルボン酸（試薬）8重量部を水150重量部に懸濁させ、35%塩酸（試薬）20重量部を加えた後、該懸濁液を2℃に冷却し、亜硝酸ソーダ（試薬）5重量部を加えた。過剰の亜硝酸イオンをスルファミン酸0.5重量部で分解し、ジアゾ液を得た。一方、上述のカップラー12重量部を水240重量部に懸濁させ、2℃に冷却の後、25%苛性ソーダ水溶液でpHを7に制御しつつ上述のジアゾ液を加え、カップリング反応を行った。35%塩酸（試薬）にてカップリング液のpHを4に調整し、結晶を濾取の後乾燥し、前記表3-1-1の色素に用いられるアゾ化合物の粉体20重量部を得た。

c) 錯体の合成

上述のアゾ化合物4部を水75重量部に懸濁させ、塩化ニッケル6水和物（試薬）2重量部を加えた。25%苛性ソーダ水溶液でpHを9に合わせ、55℃で1時間攪拌の後放冷し、イソプロパノール180重量部を加えた。結晶を濾取の後乾燥し、前記表3-1-1の色素4重量部を得た。

合成例2

合成例1において、金属/リガンド比を1/2に変えた以外は同様にして、前記表3-1-3の色素を得た。

合成例3

合成例1において、2,4-キノリンジオールの代わりにN-メチル-2,4-キノリンジオールを用いた以外は同様に行い、前記表3-2-9に記載の色素を得た。

実施例1 イエロー記録液の調整

下記組成の材料を混合し、水で全量を100重量部とし、十分に混合し色素を溶解し、孔径0.45μmのテフロン（登録商標）フィルターで加圧濾過した後、超音波洗浄機で脱気処理して、インクを調製した。インクの組成を下記表に示した。

インク組成

成 分	重量部
表 3-1-1 の色素 (合成例 1)	4
オルフィン E 1 0 1 0 (界面活性剤)	2
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	1 1
ジエチレングリコール	1 3
グリセリン	1 2
トリエタノールアミン	1
尿素	1 1
水	残部
計	1 0 0

実施例 1 で調製したインクを用い、以下の評価方法によりインクの評価を行った結果を色素 (リガンド) の構造式、pH=10 の水中での最大吸収波長と共に表 1 5 に示した。本色素は、彩度、耐光性、耐オゾン性とも極めて良好であった。

<評価方法>

インクジェットプリンター (商品名 B J - F 8 7 0、キヤノン社製品) により、調製したインクを用いて、インクジェット専用光沢紙 (商品名: P M 写真用紙、セイコーエプソン社製品) に、インクジェットベタ印字記録を行い、印字物を得た。この印字物について下記 (1) ~ (3) の方法による諸評価を行った。

(1) 記録画像の色調: 得られた印字物の色調の鮮明性 (C * 値) を、測色装置スペクトロアイ (グレッグマクベス社製品) を用いて定量化した。ここで C * 値は彩度の指標である。本実施例にあるようなインクジェット専用紙上の鮮明なイエローあるいはマゼンタ印字物については、8 0 以上の数値をとることが多い。本願では目標を 8 0 以上においた。

(2) 記録画像の耐光性: キセノンウェザーオーメーター C i 4 0 0 0 (アトラス試験機社製品) を用い、印字物に 8 0 時間キセノン光を照射した。その後、その印字物の変色度合い (ΔE 値) を、上述の測色装置にて測定した。ここで ΔE 値は変色の度合いを示し、数値が小さければ小さいほど変色度合いが小さいことを意味する。耐光性に難がありながらも、市販のインクジェットプリンターで広く用いられている C. I. ダイレクトイエロー 1 3 2 を用い、本願の実施例の条件で耐光性を評価すると 6 との数値が得られている。本願ではこの 1 / 2 以下の変色度合い、すなわち汎用インクジェット色素の 2 倍以上良好な耐光性を目指し、目標値を 3 以下においた。

(3) 記録画像の耐オゾン性: オゾンウェザーオーメーター O M S - H S (スガ試験機社製品) を用い、印字物を、3 ppm のオゾン空気に 2 時間曝した。その後、その印字物の変色度合い (ΔE 値) を、上述の測色装置にて測定した。ここで ΔE 値は変色の度合いを示し、数値が小さければ小さいほど変色度合いが小さいことを意味する。非常に良好な耐オゾン性を有し、市販のインクジェットプリンターで広く用いられている C. I. ダイレクトイエロー 1 3 2 (D Y - 1 3 2) を用い、本願の実施例の条件で耐オゾン性を評価すると 1 との数値が得られてい

る。△E 値による堅牢性の比較評価において、△E = 1 ~ 3 程度は同程度良好と見なせるので、本願では D Y - 1 3 2 並みの良好な耐オゾン性を目指し、目標値を 3 以下においた。

実施例 2 及び 3

実施例 1 において、色素を上記合成例 2 又は 3 で得られた色素に変えた以外は同様にして記録液（インク）を調製し、インクの評価を行った。その結果を表 1 5 に示す。

比較例 1

色素を表 1 5 に記載の色素に代え、その量を、インクの吸光度を実施例 1 に揃えるべく 3 重量部に代えた以外は、実施例 1 と同様の操作でインクを調製し、上記評価方法によりインクの評価試験を行い、その結果を表 1 5 に示した。ここで、表 5 に記載の色素は、本発明の色素と類似構造の化合物であるが、ジアゾ成分の水酸基を介して金属との配位結合を形成させる点で相違する。表 1 5 に示した通り、この色素は、耐光性が本発明色素に比し 3 ~ 7 倍程度悪く、耐オゾン性も本発明色素に比し 1 0 倍近く悪かった。

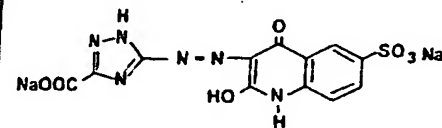
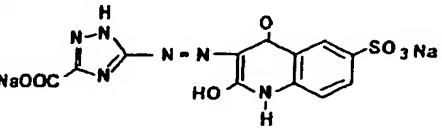
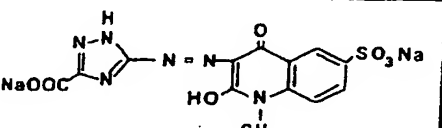
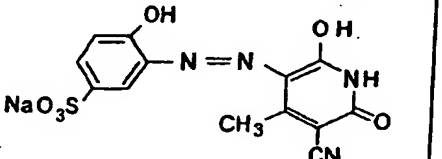
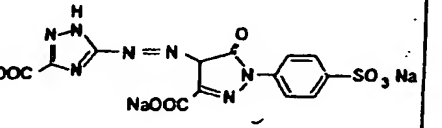
比較例 2

色素を表 1 5 に記載の色素に代え、その量を、インクの吸光度を実施例 1 に揃えるべく 4 重量部に変えた以外は、実施例 1 と同様の操作でインクを調製し、上記評価方法によりインクの評価試験を行い、その結果を表 1 5 に示した。ここで、表 5 に記載の色素は、本発明の色素と類似構造の化合物であるが、カップラー成分が 5 員複素環である点で、本発明色素とは異なる。この色素は、彩度と耐光性は良好であったが、耐オゾン性が本発明色素に比し 10 倍近く悪かった。

比較例 3

色素を D Y - 1 3 2 に変え、その量を、インクの吸光度を実施例 1 に揃えるべく 2 重量部に変えた以外は、実施例 1 と同様の操作でインクを調製し、上記評価方法によりインクの評価試験を行い、その結果を表 1 5 に示した。この表 5 の D Y - 1 3 2 の色素は、現在最も汎用されている黄色インクジェット色素のひとつである。表 1 5 に示したように、この色素の彩度と耐オゾン性は良好であったが、耐光性が本願色素に比し 3 ~ 6 倍程度悪かった。

表 1 5

	リガンドの構造	金属	λ max (nm)	彩度 C*	耐光性 ΔE	耐ワシ性 ΔE
実施例 1 (3-1-1)	 (M/L = 1 / 1)	Ni	428	100	1	1
実施例 2 (3-1-3)	 (M/L = 1 / 2)	Ni	429	86	0.9	0.2
実施例 3 (3-2-9)	 (M/L = 1 / 1)	Ni	430	101	2	1
比較例 1	 (M/L = 1 / 1)	Ni	467	95	8	11
比較例 2	 (M/L = 1 / 1)	Ni	440	106	2	12
比較例 3	C.I Direct Yellow 132	—	407	98	6	1
印字性能目標値			80以上	3以下	3以下	

表中：M/L=金属/リガンド比

実施例 4 インクセットの調整

(マゼンタ及びシアンインクの調整)

上述のイエローインクの場合と同様の操作にて下記表で示される各組成のマゼンタ及びシアンインクを調製した。

	淡マゼンタ	濃マゼンタ	淡シアン	濃シアン
オルフィンE1010	2	2	1	1
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	11	11	—	—
ジエチレングリコール	13	13	5	5
エチレングリコール	—	—	7	7
イソプロパノール	—	—	3	3
グリセリン	12	12	9	9
尿素	11	11	2	3
トリエタノールアミン	1	1	—	—
MM-1	0.6	3	—	—
DB199	—	—	0.7	4.4
水	残部	残部	残部	残部

イエローインクとして実施例1で得られたインクを用い、さらに上記で得られた4種のインクを使用し、インクジェットプリンター（商品名B J-F870、キヤノン社製品）を用いて、インクジェット専用紙（商品名：M J A 4 S P 1、セイコーエプソン社製品）に、マゼンタインクとイエローインクとの混色となるレッドの印字、及び、シアンインクとイエローインクの混色になるグリーンの印字を行った。この印字物の印字濃度＝1近辺のベタ画像について実施例1と同様の方法による耐光性評価を行った。結果を表16に示す。

実施例5 インクセットの調整

イエローのインクとして実施例2で得られたインクを用いた以外は実施例4と同様にしてレッドとグリーンの印字を行い、同様に耐光性評価を行った。結果を表16に示す。

比較例4

イエローのインクとして比較例3で得られたインクを用いた以外は実施例4と同様にしてレッドとグリーンの印字を行い、同様に耐光性評価を行った。結果を表16に示す。

表16

	混色部の耐光性 (ΔE)	
	レッド	グリーン
実施例4	15	32
実施例5	19	34
比較例4	27	39

以上の結果から、本願のイエローインクを用いることにより、混色部の耐光性がいずれも向上していることが分かる。

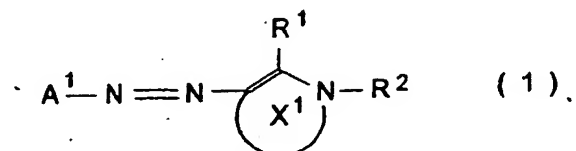
産業上の利用可能性

本発明の特定構造のアゾ化合物及び金属から構成される水溶性金属錯体を用いた記録液による記録画像は、耐光堅牢性、耐ガス堅牢性、及び彩度の三特性のいずれをも満たす優れた特性を有するので、本発明色素は記録液用色素として極めて優れた適性を有する。

なお、本発明の明細書には、本出願の優先権主張の基礎となる日本特許出願2002-207711号及び日本特許出願2003-099932号の全明細書の内容を引用し取り込むものである。

請求の範囲

1. 下記一般式(1)で表されるアゾ化合物またはその互変異性体と、遷移金属イオンとから形成される水溶性錯体色素。



(一般式(1)において、 A^1 は、環構成原子中に3又は4個のヘテロ原子を含む5～7員の複素単環又はアゾ基に結合した該複素単環を含む縮合複素環であり、且つ任意の置換基を有し得るが、アゾ基に結合する炭素の隣接部位に水酸基を有しない基を表す。

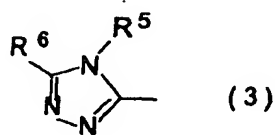
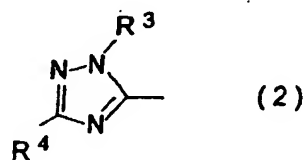
環 X^1 は、複素6員環を含む縮合複素環であり、且つ、該複素6員環がアゾ基と結合している基を表し、任意の置換基を有していても良い。

R^1 及び R^2 は互いに独立して、水素原子又は1価の置換基を表す。)

2. 上記一般式(1)で表されるアゾ化合物またはその互変異性体において、 A^1 は、アゾ基との結合炭素原子に隣接する環形成原子の少なくとも1つが、窒素原子、酸素原子若しくは硫黄原子のいずれかであるか、又は水酸基以外の配位結合を形成可能な置換基を有する炭素原子であることを特徴とする請求項1に記載の水溶性錯体色素。

3. 上記一般式(1)で表されるアゾ化合物またはその互変異性体において、 A^1 は、アゾ基との結合炭素原子に隣接する部位に窒素原子を有し、且つ環形成原子として窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群より選ばれるヘテロ原子を3個含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の水溶性錯体色素。

4. 上記一般式(1)で表されるアゾ化合物またはその互変異性体において、 A^1 は、下記一般式(2)又は(3)のいずれかで表される基であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の水溶性錯体色素。



(一般式(2)及び(3)において、 $R^3 \sim R^6$ は、各々独立に水素原子又は1価の置換基を表す。)

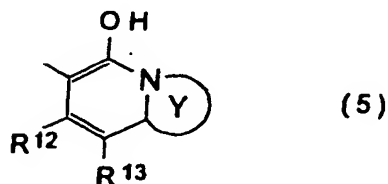
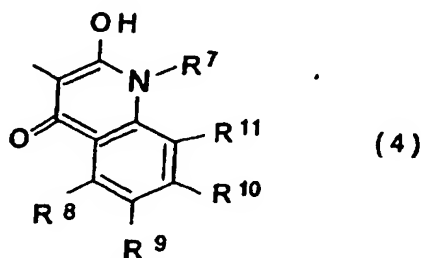
5. 上記一般式(2)及び(3)において、 R^3 及び R^5 は、水素原子又は置換基を有していても良いアルキル基であることを特徴とする請求項4に記載の水溶性錯体色素。

6. 上記一般式(2)及び(3)において、 R^4 及び R^6 は、それぞれ独立して、水酸基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシル基、スルホ基、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良いアルケニル基、置換されていても良いアリール基、置換されていても良いアルコキシ基、置換されていても良いカルバモイル基、置換されていても良いアルコキシカルボニル基、カルボン酸エステル基、置換されていても良いアミノ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、置換されていてもよいアリールチオ基、置換されていても良いアルキルスルホニル基、置換されていても良いアリールスルホニル基、置換されていても良いスルファモイル基又はチオシアナト基であることを特徴とする請求項4に記載の水溶性錯体色素。

7. 上記一般式(1)で表されるアゾ化合物またはその互変異性体において、式(1)における R^1 が、配位結合を形成可能な置換基であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の水溶性錯体色素。

8. 上記一般式(1)で表されるアゾ化合物またはその互変異性体において、式(1)における R^1 が、水酸基、又は、アルキル基で置換されていても良いアミノ基(該アルキル基は、スルホ基、カルボキシル基及び水酸基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良い)であることを特徴とする請求項7に記載の水溶性錯体色素。

9. 上記一般式(1)で表されるアゾ化合物またはその互変異性体において、式(1)における環 X^1 が、下記一般式(4)又は(5)のいずれかで表される基であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の水溶性錯体色素。



(一般式(4)及び(5)において、 $R^7 \sim R^{13}$ は、それぞれ独立して、水素原子又は1価の置換基(互変異性体を含む)を表し、環Yは、5～7個の原子から構成される複素環を表し、該複素環は任意の置換基を有していても良く、該置換基が更に縮合環を形成していても良い。)

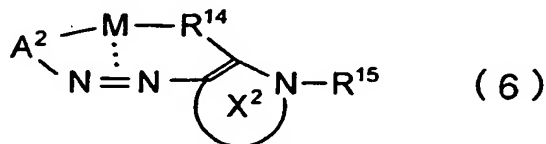
10. 上記一般式(4)及び(5)において、 $R^8 \sim R^{13}$ が、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、スルホ基、カルボキシ基、ホスホノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良いアルケニル基、置換されていても良いアルコキシ基、置換されていても良いアミノ基又は置換されていても良いカルバモイル基(ここで、該アルキル基、アルケニル基及びアルコキシ基の置換基としては、ハロゲン原子、スルホ基、カルボキシ基、水酸基、シアノ基、ニトロ基及び置換されていても良いアミノ基から選ばれる少なくとも1種の基であり、該アミノ基及びカルバモイル基の置換基としては、ハロゲン原子、スルホ基、カルボキシ基、水酸基、シアノ基及びニトロ基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良いアルキル基及びアルケニル基から選ばれる少なくとも1種の基である)であることを特徴とする請求項9に記載の水溶性錯体色素。

11. 上記一般式(4)において、 R^7 が、水素原子、置換されていてもよい炭素数1～9のアルキル基、置換されていてもよい炭素数2～9のアルケニル基又は置換されていてもよいアリール基(ここで、該アルキル基、アルケニル基及びアリール基の置換基としては、ハロゲン原子、スルホ基、カルボキシ基、水酸基、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していても良いアルキル基及び置換されていても良いアミノ基から選ばれる少なくとも1種の基である)であることを特徴とする請求項9に記載の水溶性錯体色素。

12. 上記一般式(5)において、Yが環形成原子として酸素原子を含んでいても良い5又は6員環であることを特徴とする請求項9又は10に記載の水溶性錯体色素。

13. 遷移金属イオンが、Cu、Ni、Co、Zn及びFeからなる群から選ばれることを特徴とする請求項1～12のいずれか1項に記載の水溶性錯体色素。

14. 上記一般式(1)で表されるアゾ化合物またはその互変異性体と、遷移金属イオンとから形成され、下記一般式(6)で表されることを特徴とする水溶性錯体色素。



(一般式(6)中、Mは任意の遷移金属イオンを表す。

A^2 は、環構成原子中に3又は4個のヘテロ原子を含む5～7員の複素単環又はアゾ基に結合した該複素単環を含む縮合複素環であり、且つ任意の置換基を有し得るが、アゾ基に結合する炭素の隣接部位に水酸基を有しない基を表す。

環 X^2 は、複素6員環を含む縮合複素環であり、且つ、該複素6員環がアゾ基と結合している基を表し、任意の置換基を有していても良い。

R^{14} は、配位結合を形成可能な置換基を表し、 R^{15} は、水素原子又は1価の置換基を表す。)

15. 水性媒体及び上記請求項1～14のいずれかに記載の水溶性錯体色素の少なくとも1種

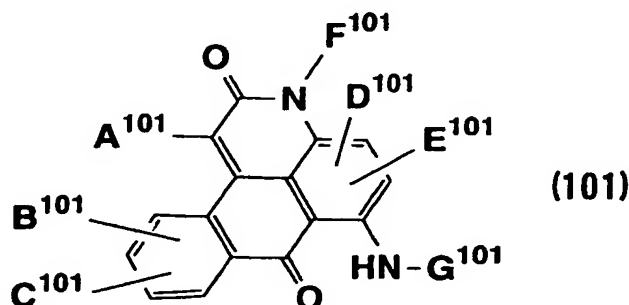
を含有することを特徴とする水性記録液。

16. 水性媒体及び上記請求項1～14のいずれかに記載の水溶性錯体色素の少なくとも1種を含有することを特徴とするインクジェット用記録液。

17. 請求項16に記載のインクジェット用記録液を用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

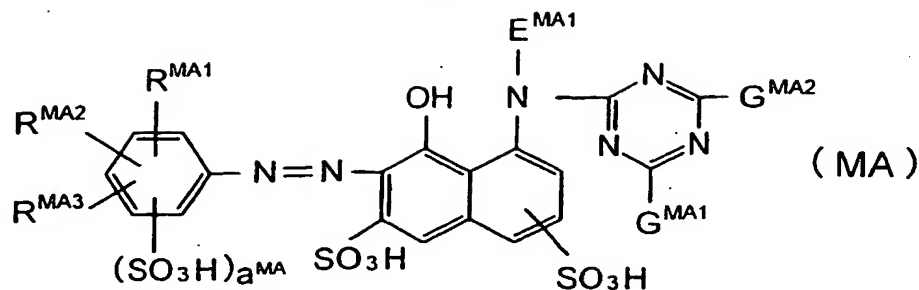
18. 請求項15又は16に記載の記録液をイエローインクとして用い、さらに、マゼンタインク及びシアンインク、並びに、必要に応じてブラックインクと組み合わせたインクセット。

19. マゼンタインクが、キナクリドン系顔料、キサンテン系顔料、ペリレン系顔料、アントロン系顔料及びモノアゾ系顔料；アゾ化合物と金属原子とから形成される水溶性アゾ金属キレート化合物；下記一般式(101)で表されるアントラピリドン系水溶性化合物；並びに、下記一般式(MA)～(MG)で表される水溶性アゾ化合物からなる群から選ばれるマゼンタ色素を少なくとも1種含むものであることを特徴とする請求項18に記載のインクセット。



(式中、 $A^{101} \sim E^{101}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、スルホ基、ホスホノ基、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良いアルケニル基、置換されていても良いアリール基、置換されていても良いアルコキシ基、置換されていても良いアルケニルオキシ基、置換されていても良いアリールオキシ基、アシル基、アシルオキシ基、置換されていても良いカルバモイル基、カルボン酸エステル基、置換されていても良いアミノ基、置換されていても良いアルキルチオ基、置換されていても良いアルケニルチオ基、置換されていても良いアリールチオ基、置換されていても良いアルキルスルフィニル基、置換されていても良いアリールスルフィニル基、置換されていても良いアルキルスルホニル基、置換されていても良いアリールスルホニル基、スルホン酸エステル基又はチオシアナト基を示し、 F^{101} 及び G^{101} は、それぞれ独立して、水素原子；置換されていても良いアルキル基；置換されていても良いアルケニル基；置換されていても良いアリール基；アシル基；カルボン酸エステル基；置換されていても良いアルキルスルホニル基；置換されていても良いアリールスルホニル基；スルホン酸エステル基；又は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、置換されていても良いアルキルアミノ基、置換されていても良いアルケニルアミノ基、置換されていても良いアリールアミノ基、置換されていても良いアルコキシ基、置換されていても良いアルケニルオキシ基、置換されていても良いアリールオキシ基、置換されていても良いアルキルチオ基、置換されていても良いアルケニルチオ基及びアリールチオ基からなる群より選ばれる置換基で置換されていても良いトリアジニル基を示す。)

86

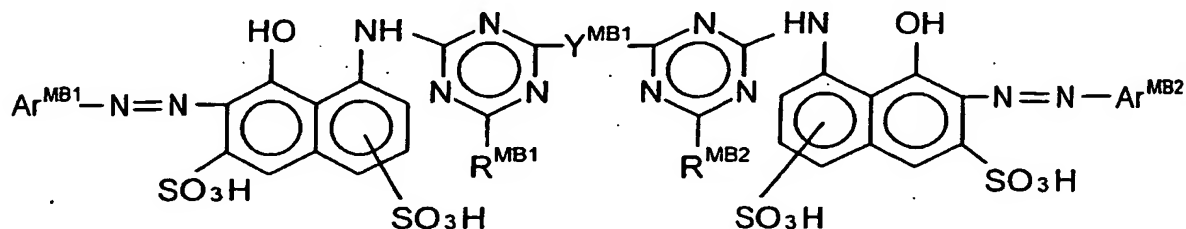


(式中、 R^{MA1} 、 R^{MA2} 及び R^{MA3} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、ニトロ基、置換基を有していても良い炭素数1～9のアルキル基、炭素数1～9のアルコキシ基、置換基を有していても良いカルバモイル基、置換基を有していても良いスルファモイル基、置換基を有していても良いアミノ基、スルホン酸エステル基、炭素数1～9のアルキルスルホニル基、炭素数6～15のアリールスルホニル基又はカルボン酸エステル基を表す。

a^{MA} は0、1又は2を表す。

E^{MA1} は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す

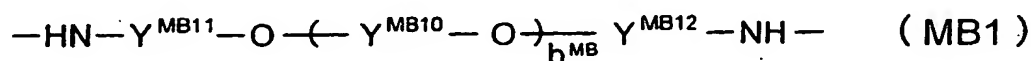
G^{MA1} 及び G^{MA2} はそれぞれ独立して、ハロゲン原子、 $NR^{MA4}R^{MA5}$ 又は OR^{MA6} で表される基であり、 R^{MA4} 、 R^{MA5} 及び R^{MA6} 、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、アリール基、アラルキル基、芳香族炭化水素環基又は複素環基を表し、これらのうち水素原子以外は置換基を有していても良い。))



(MB)

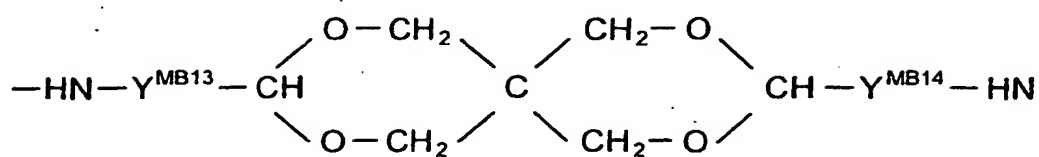
(式中、 R^{MB1} 及び R^{MB2} は、 $-OR^{Mb1}$ 、 $-NR^{Mb2}R^{Mb3}$ 又は塩素原子を表し、 R^{Mb1} 、 R^{Mb2} 及び R^{Mb3} は、水素原子、炭素数1～8の直鎖又は分岐鎖アルキル基、炭素数2～3のアルケニル基、アリール基、アラルキル基、シクロアルキル基又は含窒素複素環基を表し、これらのうち水素原子以外の基は更に置換基を有していても良く、また R^{Mb2} 及び R^{Mb3} は結合される窒素原子と共に5員環又は6員環を形成していても良い。

Y^{MB1} は下記一般式(MB1)～(MB4)で表される基及び下記構造式(MB5)～(MB8)で表される基から選ばれる二価の結合基を示す。



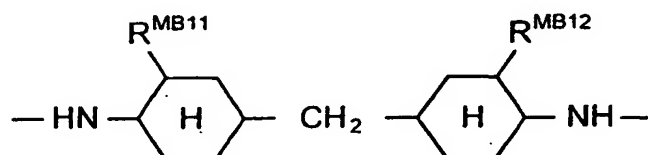
(式中、 Y^{MB11} 及び Y^{MB12} はそれぞれ独立に炭素数1～8の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を表し、 Y^{MB10} は炭素数1～12の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を表し、 b^{MB} は0～20の整数を表す。)

87



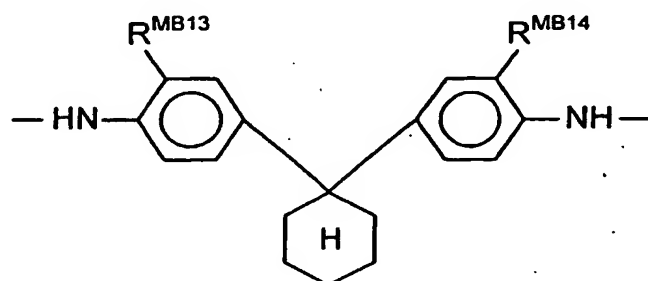
(MB2)

(式中、Y^{MB13}及びY^{MB14}はそれぞれ独立に炭素数1～8の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を表す。)



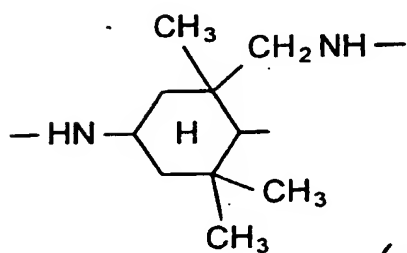
(MB3)

(式中、R^{MB11}及びR^{MB12}は水素原子又はメチル基を表す。)

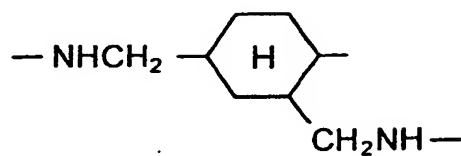


(MB4)

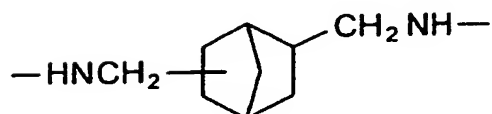
(式中、R^{MB13}及びR^{MB14}はそれぞれ独立に水素原子、メチル基又はメトキシ基を表す。)



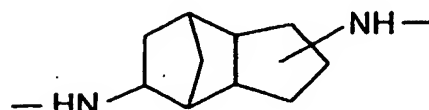
(MB5)



(MB6)

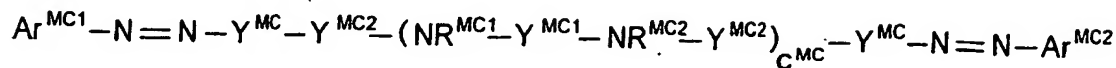


(MB7)



(MB8)

Ar^{MB1} 及び Ar^{MB2} は、それぞれ独立に、置換基を有していても良いフェニル基又は置換基を有していても良いナフチル基を表す。）

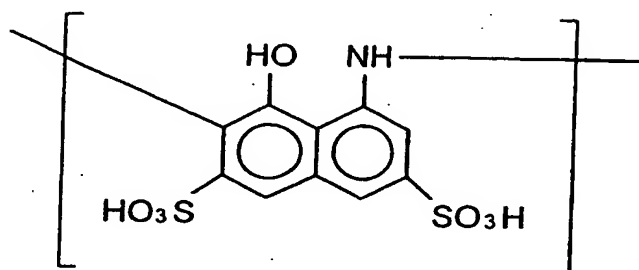


(MC)

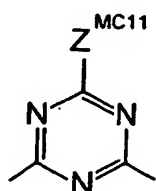
(式中、 Ar^{MC1} 、 Ar^{MC2} はそれぞれ独立に置換基を有していても良いアリール基を表し、 Ar^{MC1} 、 Ar^{MC2} の少なくとも一つは置換基として $-COOH$ 及び $-COSH$ から選ばれた置換基を少なくとも一つ有する。

R^{MC1} 及び R^{MC2} はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有していても良いアルキル基又は置換基を有していても良いアルケニル基を表す。

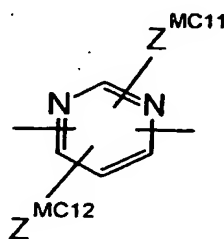
Y^{MC} は下記の基を表す。



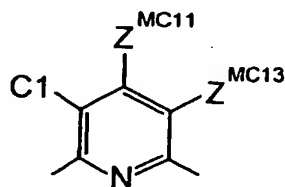
Y^{MC1} は 2 価の有機結合基を表し、 c^{MC} は 0 又は 1 であり、 Y^{MC2} はカルボニル基又は下記の式①～③で表される基を表す。



①



②



③

(式中、 Z^{MC11} は $NR^{MC21}R^{MC22}$ 、 SR^{MC23} 又は OR^{MC23} を表し、 Z^{MC12} は水素原子、塩素原子又は Z^{MC11} で表される基を表し、 Z^{MC13} は塩素原子又はシアノ基を表す。 R^{MC21} 、 R^{MC22} 及び R^{MC23} はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有していても良いアルケニル基、置換基を有していても良いアリール基、又は置換基を有していても良いアラルキル基を表すが、 R^{MC21} 、 R^{MC22} は結合された窒素原子と共に 5 員環又は 6 員環を形成していても良い。)